

THÈSE

Pour obtenir le grade de

DOCTEUR DE L'UNIVERSITÉ DE GRENOBLE

Spécialité : **Terre, Univers, Environnement**

Présentée par

Benjamin Malvoisin

Thèse dirigée par **Fabrice Brunet** et codirigée par **Julie Carlut**

préparée au sein de l'**Institut des Sciences de la Terre**
et de l'**École doctorale Terre, Univers, Environnement**

Conditions réductrices associées à la serpentinisation : suivi magné- tique de l'hydratation de l'olivine de San Carlos, étude de cas natu- rels et application à la production industrielle d'H₂.

Thèse soutenue publiquement le **8 Février 2013**,
devant le jury composé de :

François Guyot

Professeur, IMPMC, Université Pierre et Marie Curie, Rapporteur

Pierre Rochette

Professeur, CEREGE, Université Paul Cézanne - Aix Marseille 3, Rapporteur

Andrew Putnis

Professeur, Institut für Mineralogie, Université de Münster, Examineur

François Renard

Professeur, ISTerre, Université de Grenoble I, Examineur

Fabrice Brunet

Directeur de recherche, ISTerre, Université de Grenoble I, Directeur de thèse

Julie Carlut

Chargée de recherche, IPGP, Co-Directeur de thèse

Bruno Goffé

Directeur de recherche, CEREGE, Université Paul Cézanne - Aix Marseille 3,
Invité



Résumé

L'accrétion océanique au niveau des dorsales lentes est alimentée par un apport magmatique et par l'exhumation de péridotites mantelliques. Une partie de la chaleur dégagée lors du refroidissement et de la cristallisation des magmas sert de moteur à la circulation hydrothermale qui peut transporter de l'eau de mer jusqu'aux roches mantelliques. Une réaction d'oxydoréduction impliquant l'eau de mer, l'olivine et le pyroxène des péridotites peut alors avoir lieu pour produire de la serpentine, de la magnétite et de l'hydrogène. Cette réaction, dite de serpentinisation, contrôle les propriétés physico-chimiques de la lithosphère océanique et est, de fait, incorporée dans les modèles géophysiques avec une cinétique encore mal contrainte.

Ce travail de thèse est centré sur la cinétique d'hydratation de l'olivine de San Carlos, une réaction de serpentinisation simple. Un dispositif expérimental de suivi de la cinétique d'hydratation a été mis au point, basé sur la mesure du signal magnétique associé à la magnétite formée. Cette méthode, couplée à une modélisation thermodynamique, permet également de quantifier indirectement la production d'hydrogène. L'influence de la taille initiale des grains d'olivine et de la température sur la cinétique d'hydratation a aussi été étudiée. Une augmentation de la vitesse de serpentinisation dans les premiers temps de la réaction est mise en évidence et expliquée par la mise en place de microtextures également observées dans le milieu naturel (puits de corrosion et fractures) contribuant à un accroissement de la surface réactive. De manière générale, la cinétique de serpentinisation obtenue ici est de un à deux ordres de grandeur plus lente que celle utilisée jusqu'alors dans les modèles géophysiques.

En plus de cette étude expérimentale, une réaction d'oxydoréduction dans un contexte naturel a été étudiée au niveau d'une zone réactionnelle entre des serpentinites et des marbres en Corse alpine. Sur la base d'une approche pétrographique et thermodynamique, la présence de wollastonite, CaSiO_3 , est expliquée par l'atteinte de conditions très réductrices associées à la présence de fluides riches en hydrogène en contexte de subduction. Ces fluides sont interprétés comme résultant de la conservation du potentiel réducteur des serpentinites au cours de la subduction. Enfin, un nouveau procédé de production d'hydrogène a été développé en s'inspirant de la production d'hydrogène en milieu naturel. Il consiste à faire réagir des laitiers sidérurgiques avec de l'eau en conditions hydrothermales. Un kilogramme de laitier permet de produire jusqu'à 10 litres d'hydrogène gazeux d'une pureté rarement atteinte dans les autres procédés industriels (supérieure à 99%). De plus, cette méthode peut être combinée avec un piégeage efficace du CO_2 dans les laitiers.

Abstract

Slow-spreading ridges are fed by a magmatic input and the exhumation of mantle peridotites. Part of the magmatic heat is evacuated through the hydrothermal circulation which can transport seawater up to the mantle rocks. A RedOx reaction between seawater and the olivine and pyroxene from the peridotite can then take place, producing serpentine, magnetite and hydrogen. This reaction, so-called serpentinization, controls the physical and chemical properties of the oceanic lithosphere and is, thus, considered in geophysical models even if its kinetics are poorly constrained.

Therefore, this study focuses on the kinetics of San Carlos olivine hydration, a simple serpentinization reaction. An experimental method has been developed which allows monitoring magnetically the kinetics of the reaction of interest through the amount of magnetite that it produces. This method provides also an indirect estimate of the hydrogen production when coupled to thermochemical modeling. The influence of initial grain size and temperature on the hydration kinetics has also been investigated. An increase in the serpentinization rate at the beginning of the reaction is explained by the formation of microtextures also observed in natural samples (fractures and etch pits) which contribute to the generation of new reactive surface area. The inferred kinetics of serpentinization are by one to two orders of magnitude lower than the one commonly input in geophysical models.

In addition to this experimental study, a natural case of RedOx reaction involving serpentinites has been studied which deals with a decimetre wide reaction zone between serpentinites and marbles from Alpine Corsica. The presence of wollastonite, CaSiO_3 , is explained on a petrological and thermodynamical basis as related to highly reducing conditions characterized by the presence of H_2 -rich fluids in this subduction zone environment. These fluids are interpreted as resulting from the conservation of the reducing potential of serpentinites throughout the subduction process. Finally, a new method, inspired from the natural H_2 production process, has been tested which is aimed at producing hydrogen from BOF steel slags held under hydrothermal conditions. One kilogram of BOF steel slag allows to produce up to 10 litres of high-purity hydrogen (more than 99% of purity). This process can be coupled with CO_2 -sequestration by the steel slag.

Remerciements - Acknowledgements

12-12-12, une date hors du commun, idéale pour se projeter dans ces trois dernières années (voire plus) et écrire ses remerciements, tâche délicate, surtout pour les personnes pudiques et peu expansives ... Même s'ils sont volumétriquement négligeables face au reste de ce manuscrit, mes remerciements témoignent du rôle central des soutiens techniques, intellectuels mais aussi moraux dont j'ai pu bénéficier tout au long de ma thèse. Comme en science les nombres valent mieux qu'une myriade d'adjectifs, je n'ai pu résister à l'envie de les adjoindre à la présente section ...

Mai - Juin 2007, mon premier contact avec la recherche sur les îles de Tinos et Syros en compagnie notamment de Loïc Labrousse, Laurent Jolivet et Benjamin Huet que je tiens à remercier de m'avoir fait les premiers goûter à la recherche en géologie. Même si j'ai pris une autre direction que celle de la géologie structurale, merci pour m'avoir fait confiance malgré ma jeunesse et permis d'entrevoir ce qu'était la recherche.

-15 °C, 6 hours of daylight, quite five years ago, it was in this apparently unfriendly environment that I first met Håkon Austrheim in Oslo during an internship as a master student. I would like to thank him for passing me down his dynamism and passion for science which played a key role in my choice of pursuing as a PhD student. I also learnt from your scepticism and try to use it every day.

2 directeurs, Julie et Fabrice, m'ont permis de réaliser une thèse dans des conditions idéales. Merci Julie de m'avoir emmené dans les méandres du magnétisme, fait partager ton enthousiasme et amené à m'intéresser aux contrées sur lesquelles voguait naguère Ulysse. Fabrice, je te dois beaucoup et j'imagine que cette thèse n'aurait pas eu le même goût sans toi. J'ai beaucoup appris auprès de toi aussi bien sur le plan scientifique qu'humain. Merci pour ton insatiable curiosité, ta disponibilité, tes idées, ta rigueur et ta mobilité (j'ai quand même pu échapper à la vie citadine parisienne grâce à toi). Tu m'as souvent poussé dans mes retranchements (aussi bien scientifiques que physiques) et, même si ce n'était pas toujours facile, j'espère ne pas t'avoir déçu.

37 Å, la modulation de certaines antigorites que m'a fait découvrir Alain Baronnet. Même si sa contribution n'est pas apparente dans le présent manuscrit, je tiens à le remercier pour son accueil toujours amical à Marseille et son partage insatiable de connaissances sur la microscopie électronique. Merci également à Maxime Le Goff pour son aide pour les mesures magnétiques.

37 °18'N, 32 °16'W, les coordonnées du site hydrothermal de Lucky Strike, au dessus duquel j'ai pu passer un mois en mer grâce à Mathilde Cannat. Je tiens à te remercier pour cette expérience extraordinaire, mais aussi de m'avoir permis de confronter mes observations expérimentales au milieu naturel. Je crois que ta pluridisciplinarité m'impressionnera toujours. Merci également à Thibaut, Javier, Eric, Charlotte et Aura pour les bons moments passés à bord du Pourquoi Pas ?

185 pages, c'est la longueur de ce manuscrit que Pierre Rochette et François Guyot ont accepté de relire en tant que rapporteurs. Merci à eux d'avoir pris de leur temps précieux pour cette thèse. Merci également à Andrew Putnis et François Renard d'avoir accepté d'être examinateurs et à Bruno Goffé de faire partie de mon jury.

24, rue Lhomond, le laboratoire de Géologie de l'ÉNS où j'ai passé une partie de

ma scolarité et la première année de cette thèse. Je tiens à remercier Christian Chopin qui sait mieux que quiconque s'entourer de minéraux extraordinaires. Merci de m'avoir confié l'étude de l'un d'entre eux et aidé à en découvrir un autre, je l'espère, et aussi pour ta méticulosité, ta perspicacité et ton sens du phrasé qui restent pour moi des modèles à suivre. Merci aussi à toutes les personnes que j'ai rencontré dans ces locaux et avec qui j'ai pu interagir de près ou de loin pendant ma thèse : Marianne, Amaya, les « A » de ABA, Yves, Khaled, Abdel, Fatima, Julien, Émeline, Eugénie, Matthieu, Jean-Noël, Julia, Nicolas, Damien, Olivier, Dominique, Jean-Pierre et tout ceux que j'oublie. Nath, je te sors forcément ici du lot pour te remercier chaudement de m'avoir accompagné dans nombre de mes découvertes souvent mêlées à une musique trop forte mais toujours à la bonne humeur. Je souhaite également remercier les TAO 2006 : J-A (j'espère que tu reviendras parmi nous), Dublanch' (et sa Morgane bien entendu), Kelly (merci aussi pour les hébergements à l'impromptu), Darrioul' (ouf, tu es réapparu), Juju (oyoyoye) et les Marcells.

170 mètres plus haut et 600 kilomètres plus bas, je suis ensuite arrivé à Grenoble où j'ai découvert un laboratoire convivial dans un environnement qui l'est on ne peut plus. Merci aux thésards qui m'ont accompagné chaque jour : le céleste Baptiste, le profond Karim, le sympathique Romain, l'immanquable Hélène et la joviale Mélanie. Merci également aux personnes que j'ai côtoyé de manière plus ou moins sportive : German, Martine, Bruno, Emilie, Stéphane S., Stéphane G., Olivier, Manu, John, Pierre, Thomas, Guénolé, Roland (merci aussi pour les bons moments à Oviedo), Mathilde, Simon et tous ceux que j'oublie. Un remerciement tout particulier à Flo, Adri et à leurs Sophie préfixées ou non pour m'avoir aidé à me sortir une caisse de derrière les fagots sans trop pinailler en me séchant en ski de fond et en course à pied.

180 jours de pluie par an en Normandie, là où sont mes parents. Merci de m'avoir suivi tout au long de mes études même si je sais que ce que je fais doit parfois leur paraître obscur. Je souhaite aussi remercier mon frère pour son énergie communicative. Antoine occupe une place particulière depuis nos 4 ans jusqu'à notre entrée à l'ÉNS. Merci pour ces années de complicité sans lesquelles je ne serais sûrement pas où je suis aujourd'hui.

Presque 10 années déjà mais pas encore l'éternité ... Lola, merci pour ton accompagnement quotidien, ta capacité à me faire quitter les serpentines, ta patience (presque) sans bornes et les nombreux sacrifices auxquels cette thèse doit beaucoup. Merci aussi d'avoir fait que ces trois dernières années ne soient pas seulement synonymes de mes premiers pas dans la recherche mais aussi de mes débuts dans une joyeuse et enrichissante paternité.

08-11-2010 et 17-07-2012, les dates de naissance de Gaspard puis de Zéphyr. Gaspard, merci pour ta joie de vivre communicative et ta curiosité dévorante, Zéphyr, merci pour mes émerveillements journaliers et tes sourires ravageurs. Merci les enfants d'avoir fait de moi un roi sur lequel souffle un vent de bonheur.

« Ils ne savaient pas que c'était impossible, alors ils l'ont fait ... » Mark Twain

Table des matières

1	Introduction	8
1.1	Réaction de serpentinisation au niveau des dorsales océaniques	9
1.2	Produits de la serpentinisation et modifications des propriétés du milieu	11
1.2.1	Magnétite et magnétisme	11
1.2.2	Serpentine et mécanique	16
1.2.3	Hydrogène et chimie/minéralogie	19
1.3	Cinétique de la serpentinisation	27
1.3.1	Expériences sur la cinétique de la réaction	27
1.3.2	Des expériences aux modélisations géophysiques	31
1.4	Problématique et plan de la thèse	35
2	Suivi magnétique de la réaction de serpentinisation	36
2.1	Principe expérimental	37
2.2	Relation entre quantité de magnétite et cinétique / thermochimie de la réaction	40
2.2.1	Production de magnétite et cinétique de la réaction	40
2.2.2	Production de magnétite et distribution du fer dans les minéraux	40
2.3	Article : Serpentinization of oceanic peridotites : 1. A high-sensitivity method to monitor magnetite production in hydrothermal experiments .	45
2.3.1	Introduction	45
2.3.2	Experimental and analytical methods	47
2.3.3	Results	49
2.3.4	Discussion	53
2.3.5	Concluding Remarks	59
2.3.6	Appendix of the paper	59
2.4	Conclusion	61
3	Cinétique d'hydratation de l'olivine de San Carlos	62
3.1	Dépendance de la cinétique en température et en taille de grain	63
3.2	Cinétique et microtextures	64
3.3	Article : Serpentinization of oceanic peridotites : 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration	68

3.3.1	Introduction	68
3.3.2	Methodology	70
3.3.3	Results	71
3.3.4	Discussion	80
3.3.5	Appendix A : Rate law function for the serpentinization of San Carlos olivine : mathematical expression	84
3.4	Conclusion	90
4	Production d'hydrogène associée aux serpentinites en zone de subduction	92
4.1	Description de l'affleurement	94
4.2	Etude de l'évolution minéralogique et chimique à travers la zone réactionnelle	96
4.3	Origine du fluide réducteur	97
4.4	Article : Low-temperature wollastonite formed by carbonate reduction : a marker of serpentinite redox conditions	98
4.4.1	Introduction	100
4.4.2	Geological setting	101
4.4.3	The serpentinite - marble interface	102
4.4.4	Analysis of the reaction zone	104
4.4.5	Quantification of the RedOx conditions during serpentinite - marble interaction	116
4.4.6	Discussion	120
4.5	Conclusion	125
5	La production d'hydrogène par des laitiers sidérurgiques en conditions hydrothermales : un analogue de la serpentinisation	128
5.1	Protocole expérimental	130
5.2	Principaux résultats	134
5.3	Article : High-purity hydrogen gas from the reaction between BOF steel slag and water in the 473 - 673 K range	135
5.3.1	Introduction	135
5.3.2	Materials and methods	137
5.3.3	Results	140
5.3.4	Discussion	150
5.3.5	Conclusion	152
5.4	Conclusion	153
6	Conclusion et perspectives	156
6.1	Les réactions : $2 \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$	156
6.2	Matériaux géologiques et industriels : diversité et unité	159
6.3	Originalité et utilité des méthodes	160
6.4	Cinétique de serpentinisation : vers une extrapolation au milieu naturel ?	161

A	Magnétisme des roches	164
A.1	Moment, aimantation et susceptibilité magnétiques	164
A.2	Mouvement de l'électron et état magnétique	164
A.3	Cycle d'hystérésis	167
A.4	Domaines magnétiques	168

Introduction

OBSERVER et comprendre les océans, tel est l'un des défis majeur qu'il nous faut relever pour faire face au changement climatique et répondre à l'accroissement galopant des demandes en énergie et en minerais. Répondre à ce besoin passe par l'étude des fonds marins dont la majeure partie se situe sous plus de 2000 mètres d'un océan opaque et dont 95 % sont encore inexplorés. L'histoire des géosciences marines, depuis leur émergence jusqu'aux sujets qui nous intéressent aujourd'hui, est de fait intimement liée aux avancées technologiques.

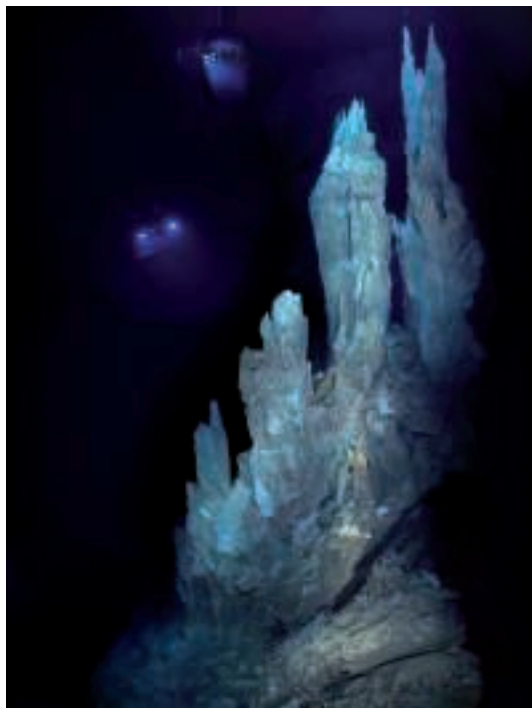


Figure 1.1 – Site hydrothermal de Lost City situé sur un substratum ultramafique. Photo de D. Kelley (U. of Washington)).

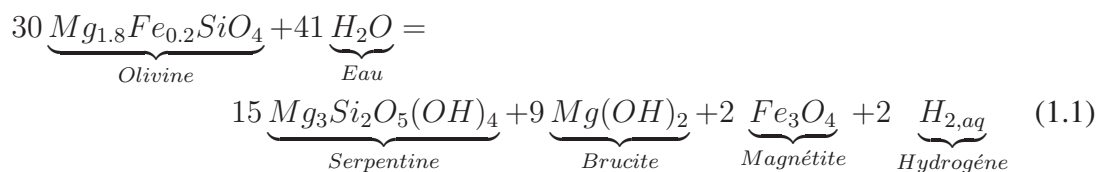
Même si la théorie de la tectonique des plaques a été formulée dès 1912 par Wegener, il faut attendre les années 1950 et l'avènement des campagnes en mer pour que les dorsales océaniques soient cartographiées et identifiées comme les objets géologiques à l'origine de l'accrétion océanique (Tharp et Ewing, 1959). L'échantillonnage de basaltes permet alors de conclure à une origine magmatique de la croûte océanique. En 1977, l'exploration de la dorsale des Galapagos avec un sous-marin dévoile des sources chaudes et sombres, les fumeurs noirs, dont l'origine est attribuée à une circulation d'eau de mer dans le plancher océanique, la circulation hydrothermale (Corliss et Ballard, 1977). Notre vision de ces environnements profonds se précise encore suite à la découverte de roches d'origine mantellique à la surface de la croûte océanique des dorsales lentes. Un modèle alliant génération de croûte par magmatisme et par exhuma-

tion mantellique le long de failles normales est alors proposé pour rendre compte de toutes ces observations (Cannat, 1993). Une nouvelle étape est franchie en 1997 avec la mission FLORES où un champ de fumeurs hydrothermaux est découvert sur un substratum ultramafique (Fouquet et al., 1997 ; Fig. 1.1). Les fluides prélevés dans ces fumeurs ont des teneurs en hydrogène et en méthane deux ordres de grandeur supérieures à celles jusqu'alors connues (Charlou et al., 2002) et renseignent sur l'occurrence d'une réaction chimique entre l'eau de mer et les péridotites abyssales. Lors de cette réaction, dite de serpentinisation, cette eau réagit avec l'olivine $(\text{Mg,Fe})_2\text{SiO}_4$ et le pyroxène $(\text{Mg,Fe})_2\text{Si}_2\text{O}_6$ des roches mantelliques pour former de la serpentine $(\text{Mg,Fe})_3\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4$, de la magnétite Fe_3O_4 et de l'hydrogène H_2 . Cette réaction joue un rôle fondamental au niveau des dorsales en modifiant les propriétés magnétiques, mécaniques, volumiques et thermiques de la lithosphère. Elle contrôle également les propriétés des fluides hydrothermaux (RedOx, pH, éléments en solution ...) et est indirectement impliquée dans le développement de la vie en milieu profond.

Mon travail de thèse s'articule autour de la réaction de serpentinisation et plus particulièrement de sa cinétique et de la nature des phases qu'elle produit. J'ai d'abord développé une méthode de suivi magnétique de la réaction pour étudier expérimentalement la vitesse, la production d'hydrogène et les mécanismes réactionnels dans des conditions modélisant les dorsales océaniques. J'ai ensuite focalisé mon étude sur des échantillons naturels de zones de subduction pour estimer l'influence de la présence de fluides riches en hydrogène sur le métamorphisme. Enfin, l'étude expérimentale de la réaction de laitiers sidérurgiques en conditions hydrothermales m'a permis de proposer un nouveau procédé industriel pour produire de l'hydrogène et identifier les réactions à l'origine de cette production.

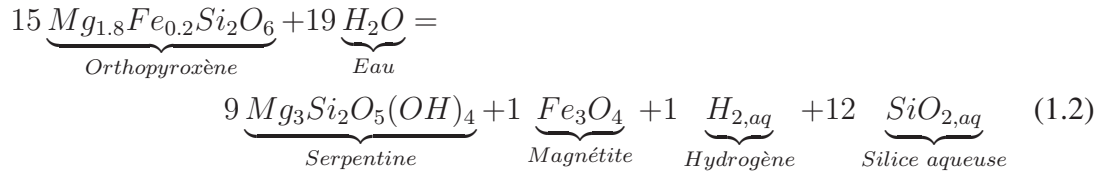
1.1 Réaction de serpentinisation au niveau des dorsales océaniques

Comme nous l'avons vu, la divergence océanique est en partie alimentée par l'exhumation tectonique des roches mantelliques majoritairement composées d'olivine et de pyroxène qui, sur le plancher océanique, sont métastables et réagissent de manière irréversible. Pour l'olivine, constituant majoritaire des péridotites (~ 70 vol. %), la réaction de serpentinisation peut s'écrire comme suit, sans considérer l'incorporation de fer dans la serpentine et la brucite :



Pour le pyroxène, la réaction ne produit pas de brucite mais libère de la silice en solution :

1.1.1 Réaction de serpentinisation au niveau des dorsales océaniques



Au niveau des dorsales lentes, la chaleur dégagée par le refroidissement et la cristallisation du magma est évacuée par convection grâce à la circulation hydrothermale qui peut traverser des unités mantelliques exhumées alors susceptibles d’être serpentinisées (Fig. 1.2 ; McCaig, 2007 ; 2012) . La réaction de serpentinisation étant consommatrice d’eau (2.4), elle agit rétroactivement sur cette convection en pouvant même la stopper (Emmanuel et Berkovitz, 2006 ; Iyer et al., 2010).

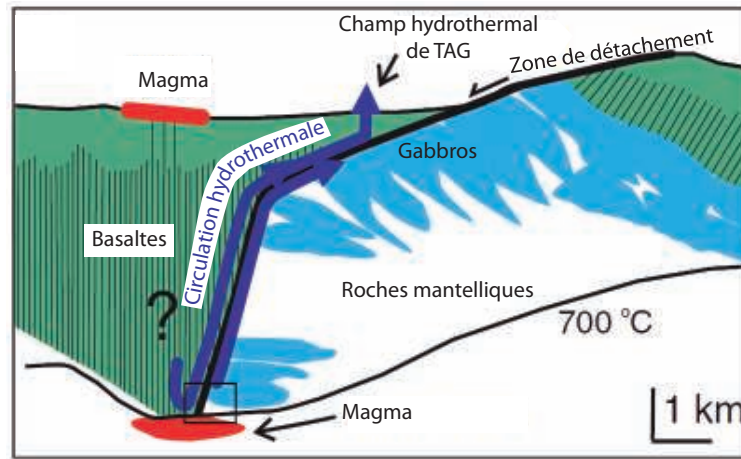


Figure 1.2 – Schéma montrant les interactions entre magmatisme et circulation hydrothermale au niveau d’une faille de détachement sur une dorsale lente. Les fluides hydrothermaux traversent des péridotites qui peuvent alors être serpentinisées. D’après McCaig (2012).

La Fig. 1.3 montre l’augmentation importante de la température associée à la serpentinisation de la forstérite dans le cas d’une réaction adiabatique (pas d’échange de chaleur). La réaction est exothermique avec un dégagement de 290 kJ/kg d’olivine (MacDonald et Fyfe, 1985) qui peut servir de moteur à la circulation hydrothermale (Emmanuel et Berkovitz, 2006 ; Iyer et al., 2010), voire même être responsable d’anomalies de chaleur sur les fonds océaniques (Delescluse et Chamot-Rooke, 2008).

Les produits de la réaction (serpentine, magnétite et hydrogène) influencent également les propriétés physiques du milieu. Les modifications associées à chacun de ces produits font l’objet des parties suivantes.

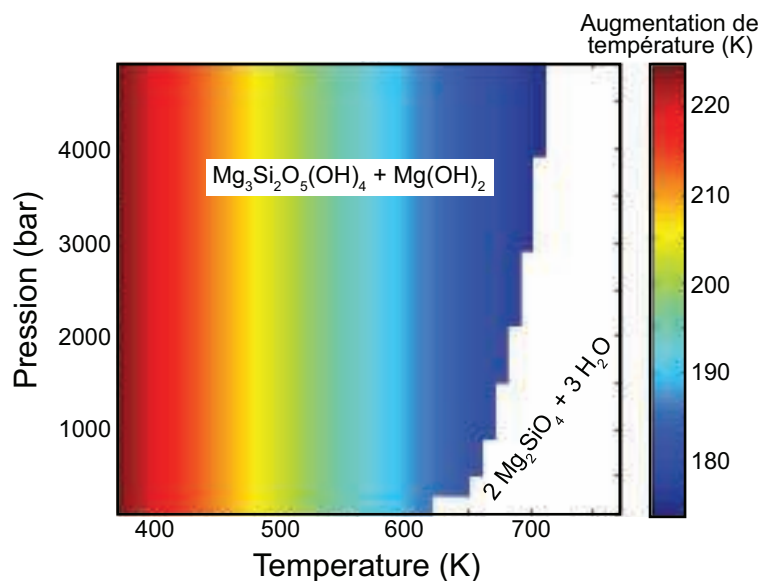


Figure 1.3 – Augmentation de température associée à la serpentinisation adiabatique de la forstérite (olivine purement magnésienne) calculée à pression et température. Les calculs d'enthalpie et de capacité calorifique ont été réalisés avec le logiciel Perple_X (Connolly, 2005).

1.2 Produits de la serpentinisation et modifications des propriétés du milieu

1.2.1 Magnétite et magnétisme

Cette partie analyse l'impact de la serpentinisation sur la production de magnétite et sur le signal magnétique. Une annexe sur le magnétisme des roches y est associée (A). Le lecteur y trouvera une définition des termes employés ici. Par ailleurs, j'ai effectué une mission en mer au début de ma thèse (campagne Bathyluck'09) sur la dorsale médio-atlantique au niveau du champ hydrothermal de Lucky Strike et plus particulièrement de la localité de Menez Hom. Les données magnétiques que j'ai acquises au cours de cette campagne sont utilisées pour illustrer mon propos.

Production de magnétite associée à la serpentinisation

La susceptibilité magnétique (K) de 39 échantillons de péridotites serpentinisées dragués lors de la campagne Bathyluck'09 est représentée sur la Fig. 1.4a. Cette dernière augmente avec la teneur en minéraux magnétiques des roches et est généralement inférieure à 10^{-3} SI pour les péridotites non serpentinisées contenant peu de minéraux magnétiques. Lors de la serpentinisation, la susceptibilité des péridotites augmente et atteint, dans le cas des échantillons de Menez Hom, une valeur moyenne d'environ 10^{-2} SI attestant la production de minéraux magnétiques (Fig. 1.4a). L'aimantation rémanente à saturation de ces échantillons sature à partir de 300 mT (Fig. 1.4b), ce qui indique que les

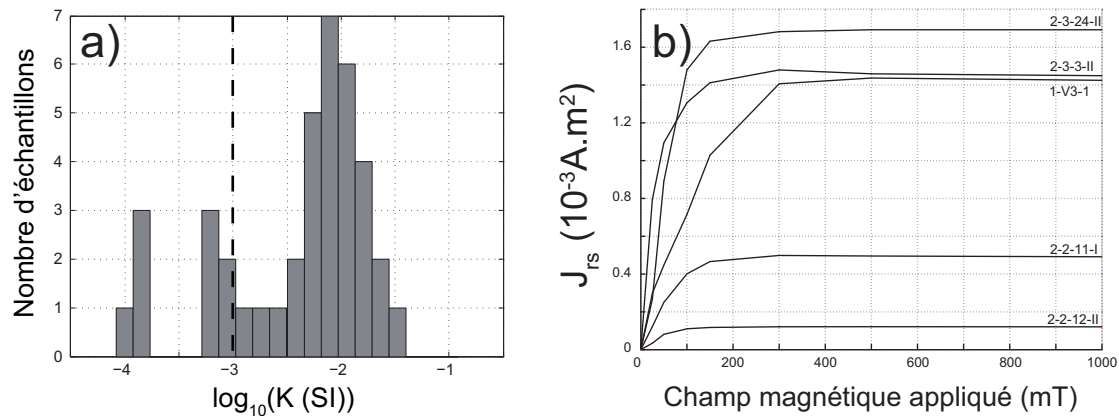


Figure 1.4 – Propriétés magnétiques de péridotites océaniques serpentinisées draguées lors de la campagne Bathyluck'09. a) Histogramme des susceptibilités magnétiques. b) Courbe d'aimantation rémanente (J_{rs}) en fonction du champ magnétique appliqué pour cinq de ces échantillons.

minéraux à l'origine du signal magnétique ont une faible coercivité. De plus, l'étude des températures de Curie sur un large échantillonnage de péridotites serpentinisées (Oufi et al., 2002) donne une valeur moyenne de 580 ± 3 °C. La magnétite est le seul minéral à avoir ces deux caractéristiques et est ainsi le principal minéral magnétique formé lors de la serpentinisation.

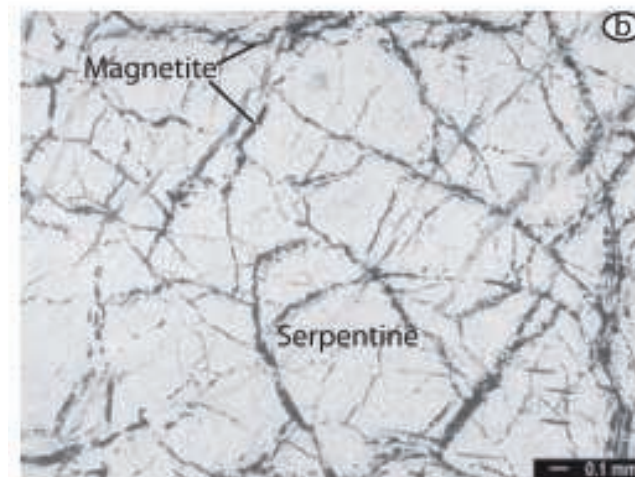


Figure 1.5 – Photographie en lumière transmise d'une lame mince de péridotite océanique complètement serpentinisée. La texture de maillage est soulignée par la précipitation de magnétite. D'après Oufi et al. (2002).

On observe sur les lames minces de péridotites océaniques serpentinisées (Fig. 1.5 ; Oufi et al., 2002) que la magnétite, de taille moyenne 3 ± 3 μm , est concentrée au ni-

veau de veines ou sous forme d'agrégats. L'étude des paramètres d'hystérésis permet de caractériser l'organisation des domaines magnétiques de la magnétite formée lors de la serpentinisation. Une compilation de données sur des péridotites serpentinisées en contexte de dorsales ou d'ophiolite (Fig. 1.6; Horen, 1996; Oufi et al., 2002; Liu et al., 2010) montre que les grains magnétiques sont généralement pseudo-mono-domaine (PSD).

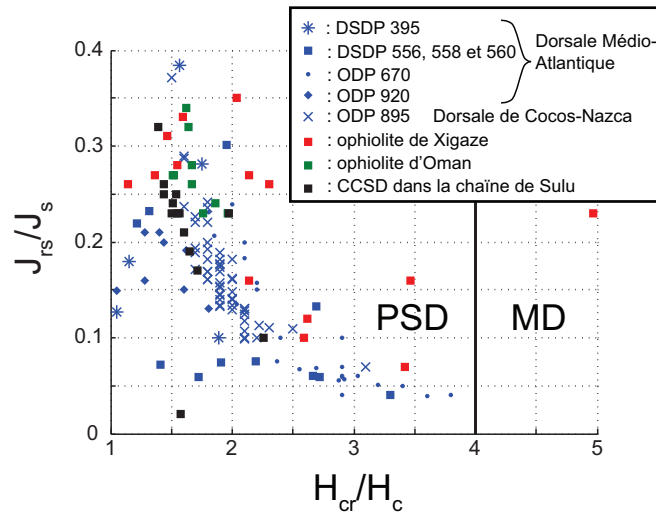


Figure 1.6 – Compilation de paramètres d'hystérésis pour des échantillons océaniques (sites de forages DSDP et ODP; Oufi et al., 2002), d'ophiolites (Horen, 1996) et de massif orogénique (chaîne métamorphique de Sulu; Liu et al., 2010). La limite entre les grains de magnétite pseudo-mono-domaines (PSD) et multi-domaines (MD) est indiquée.

Pour la magnétite pure, les paramètres d'hystérésis peuvent être reliés à la taille effective des grains par une relation qui dépend du mode de préparation des poudres obtenues soit par broyage (Day et al., 1977), soit par précipitation (Heider et al., 1987). La Fig. 1.7 montre la position de la moyenne \pm l'écart-type du rapport J_{rs}/J_s mesurés sur un large échantillonnage de péridotites au niveau des dorsales ou d'ophiolites par rapport aux données sur poudres de magnétite pure. La taille des grains déduite de cette comparaison est comprise entre 0.3 et 3.5 μm , ce qui est en accord avec les résultats de l'analyse d'image et confirme à nouveau la présence de magnétite dans les péridotites hydratées.

Toft et al. (1990) et Oufi et al. (2002) ont déduit d'une comparaison entre aimantation à saturation (directement proportionnelle à la quantité de magnétite) et densité des échantillons que la quantité de magnétite augmentait avec la densité selon une loi de puissance (Fig. 1.8). Par ailleurs, Miller et Christensen (1994) ont montré une diminution linéaire de la densité des échantillons avec le taux de serpentinisation, suggérant que la réaction de serpentinisation produit des phases moins denses. Il apparaît ainsi que la quantité de magnétite augmente avec l'avancée de la réaction selon une loi de puissance et que la réaction suit un chemin réactionnel où les proportions des produits évoluent au cours du temps.

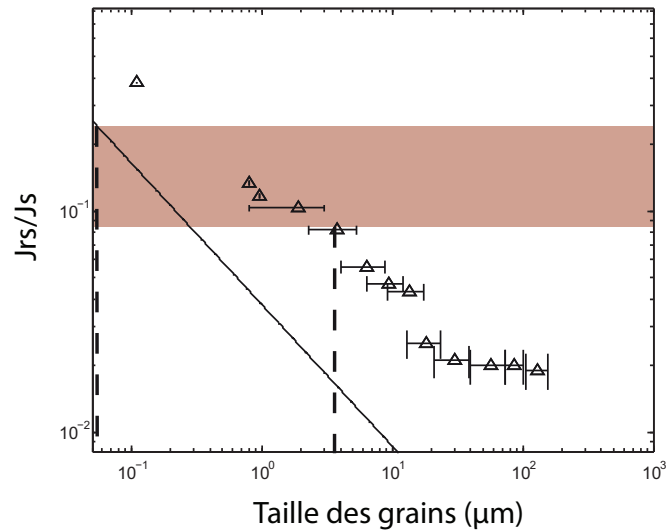


Figure 1.7 – Relation entre le rapport J_{rs}/J_s et la taille des grains pour des magnétites pures préparées par précipitation (Heider et al., 1987; droite noire) ou par broyage (Day et al., 1977, triangles). La zone rouge indique la moyenne \pm l'écart-type des rapports J_{rs}/J_s pour une compilation de péridotites serpentinisées naturelles (Horen, 1996; Oufi et al., 2002; Liu et al., 2010). Les tracés pointillés pointent vers les deux tailles limites de grains déduites de l'écart-type des rapports J_{rs}/J_s mesurés dans les échantillons naturels.

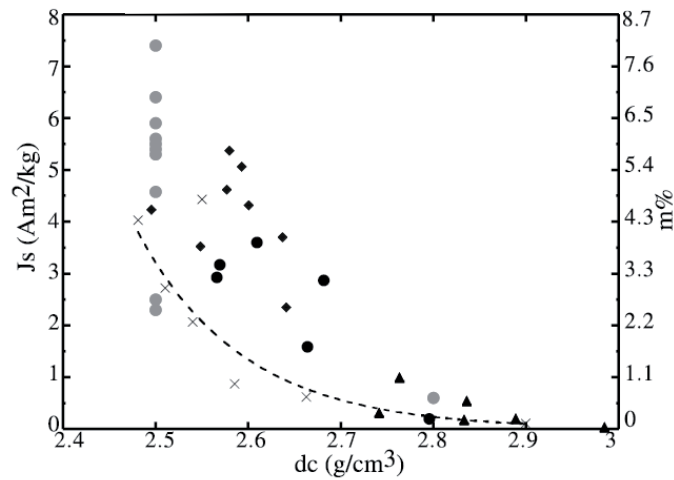


Figure 1.8 – Evolution de l'aimantation (J_s) en fonction de la densité pour des péridotites océaniques serpentinisées. La courbe en pointillé est l'ajustement d'une loi de puissance à cette évolution. D'après Oufi et al. (2002).

Serpentinisation et magnétisme de la croûte océanique

La croûte océanique est un objet bien connu des géologues étudiant le magnétisme puisque son étude a apporté un argument en faveur de la théorie de la tectonique des plaques (Vine et Matthews, 1963; Vine et Wilson, 1965). Lors de la cristallisation des

1.1.2 Produits de la serpentinisation et modifications des propriétés du milieu

magmas au niveau des dorsales océaniques, les minéraux magnétiques formés acquièrent une aimantation rémanente ayant une polarité et une direction dictées par le champ magnétique ambiant. Sachant que ce champ magnétique s'inverse irrégulièrement au cours des temps géologiques, des segments de croûtes parallèles à la dorsale (linéations) vont avoir une aimantation cohérente et être adjacents de segments ayant une aimantation inverse. Ces linéations de plusieurs dizaines de kilomètres de larges sont notamment utilisées pour dater la croûte océanique.

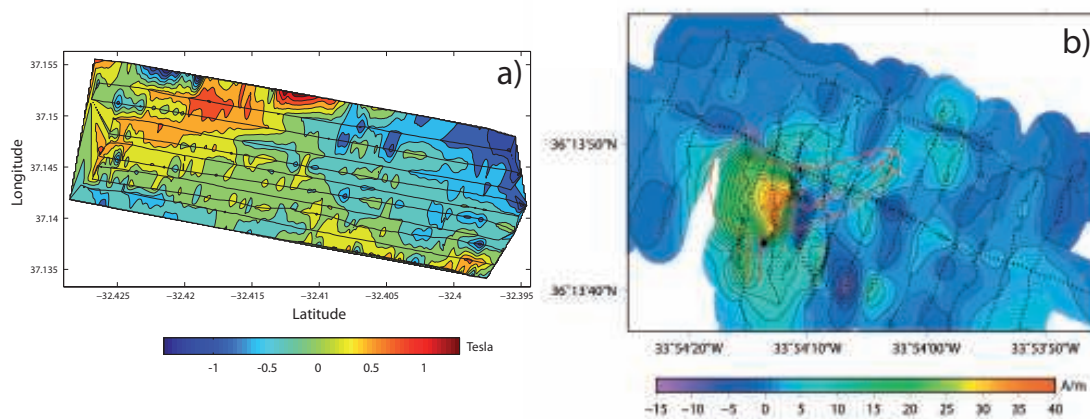


Figure 1.9 – Cartographies d'anomalies magnétiques acquises à faible distance du fond océanique. (a) Anomalie magnétique au niveau de Menez Hom (dorsale médio-atlantique) acquise au cours de la campagne Bathyluck'09. Cette cartographie montre une anomalie positive localisée au Nord-Ouest. (b) Anomalie magnétique au niveau du site hydrothermal de Rainbow montrant une anomalie magnétique positive (d'après Tivey et Dymont, 2010).

A l'échelle de la centaine de mètres, de petites anomalies sont associées à des champs hydrothermaux (Rona, 1978 ; Johnson et al., 1982). Du fait de leur petite taille, ces anomalies sont difficilement observables à l'aide de magnétomètres situés sur des navires. L'utilisation récente de magnétomètres embarqués sur des sous-marins a permis de mieux les caractériser (Tivey et al., 1993, 1996, 1997, 1998, 2003 et 2006 ; Dymont et al., 2005). La Fig. 1.9a donne un exemple de ce type de cartographie magnétique de haute résolution réalisée au niveau de la dorsale médio-atlantique (localité de Menez Hom) et acquise à l'aide d'un véhicule sous-marin autonome (AUV) évoluant à 70 mètres au dessus du relief lors de la campagne Bathyluck'09. L'origine de cette anomalie reste à l'heure actuelle indéterminée.

Deux types de modifications du champ magnétique ont été mises en évidence au niveau des champs hydrothermaux (Tivey et Dymont, 2010) :

- des diminutions de l'intensité du champ qui sont observées au niveau de sites hydrothermaux localisés sur des basaltes (sites hydrothermaux de TAG et Lucky Strike, par exemple) et qui peuvent être expliquées par trois mécanismes :

1. la perte d'aimantation des minéraux quand des températures supérieures aux températures de Curie sont atteintes. C'est le cas de la titanomagnétite ayant une température de Curie comprise entre 160 et 300 °C et portant la majeure partie du signal magnétique des basaltes (Wooldridge et al., 1992).
 2. l'amincissement tectonique de l'unité basaltique portant le signal magnétique.
 3. l'altération des phases magnétiques.
- des anomalies magnétiques positives (Okino, 2004 ; Tivey et Dymont, 2010) observées au niveau des failles de détachements océaniques où des roches mantelliques sont exhumées (Dick et al., 1981 ; Cannat et al., 1992 ; Cannat, 1993).
- Une de ces anomalies est observée au niveau du site hydrothermal de Rainbow (Tivey et Dymont, 2010 ; Fig 1.9 b) situé sur des roches ultramafiques où des minéralisations d'oxydes et de sulfures (Marques et al., 2007) sont associées à la réaction de serpentinisation (Fouquet et al., 1997).

La serpentinisation peut donc induire des anomalies magnétiques d'une centaine de mètres sur le plancher océanique qui conserve à l'échelle du kilomètre l'aimantation qu'il a acquise lors de la cristallisation des magmas.

1.2.2 Serpentine et mécanique

La diminution de densité décrite dans la partie 1.2.1 est principalement liée à la serpentine produite puisque sa densité est de 2.6 g.cm⁻³ alors que celle de l'olivine est de 3.3 g.cm⁻³. Cette diminution de densité est associée à une augmentation du volume molaire lors du passage de l'olivine à la serpentine. La réaction de serpentinisation a ainsi un ΔV positif de 46 % pour la réaction 2.4 et de manière générale compris entre 25 et 53 % (Coleman, 1971 ; O'Hanley, 1992).

Cette augmentation de volume peut engendrer une surpression locale dont l'expression est généralement formalisée dans le cas idéal d'un pore inclus dans une matrice minérale et rempli de fluide (Steiger, 2005). Soit une solution saturée en un soluté à la concentration c_s et à la pression P à l'équilibre avec le minéral la bordant à la même pression, les potentiels chimiques de la solution, μ_s , et du minéral, μ_m sont alors égaux :

$$\mu_s^P = \mu_m^P \quad (1.3)$$

L'approximation de l'activité du soluté par sa concentration mène à :

$$\mu_s^P = \mu^0 + RT \ln(c_s) \quad (1.4)$$

avec μ^0 , R et T , le potentiel chimique standard du soluté, la constante des gaz parfaits et la température, respectivement.

L'augmentation de volume associée à la croissance d'un minéral à partir du soluté peut produire une surpression locale (P') dans le minéral et l'équilibre évoqué ci-dessus devient alors :

$$\mu_s^P = \mu_m^{P+P'} \quad (1.5)$$

et est maintenu par une sursaturation dans la solution qui a alors une concentration $c > c_s$ et

$$\mu_m^{P+P'} = \mu_m^P + \int_P^{P+P'} \frac{\partial \mu_m}{\partial P} dP. \quad (1.6)$$

L'équation 1.3 devient alors :

$$RT \ln \left(\frac{c}{c_s} \right) = \int_P^{P+P'} \frac{\partial \mu_m}{\partial P} dP. \quad (1.7)$$

Or, par définition, le potentiel chimique est relié à l'enthalpie libre (G) et au nombre de mole (n) par la relation $\mu = \frac{\partial G}{\partial n}$. La dérivée partielle prend donc pour forme :

$$\frac{\partial \mu_m}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial P} \frac{\partial G}{\partial n} = \frac{\partial}{\partial n} \frac{\partial G}{\partial P} = \frac{\partial}{\partial n} V = V_m \quad (1.8)$$

avec V le volume du minéral et V_m son volume molaire.

Si le volume molaire est constant, on aboutit à l'expression donnée par Correns (1949) :

$$P' = \frac{RT}{V_m} \ln \left(\frac{c}{c_s} \right) \quad (1.9)$$

ou, dans le cas plus général d'une cristallisation à partir de plusieurs composés en solution :

$$P' = \frac{RT}{V_m} \ln (\Omega) \quad (1.10)$$

avec Ω la sursaturation de la solution égale au rapport du quotient de la réaction de précipitation sur la constante d'équilibre de cette même réaction.

Dans le cas de la serpentinisation, les auteurs utilisent le changement de volume associé à la réaction (ΔV) à la place du volume molaire (V_m). Enfin, comme la composition de la solution lors de la précipitation n'est pas connue, la sursaturation est estimée à partir de l'enthalpie libre de la réaction ($\Delta_r G$) :

$$\Omega = \exp \left(-\frac{\Delta_r G}{RT} \right) \quad (1.11)$$

Les auteurs calculent alors pour cette surpression, ou pression de cristallisation, des valeurs de l'ordre de 300 MPa à 200 °C suffisantes pour fracturer l'olivine (Kelemen et Hirth, 2012). La formation d'une fracture permet de transporter du fluide jusqu'à la roche qui peut à nouveau réagir et se fracturer. Dans ce type de mécanisme, les fractures générées sont principalement orientées à 90 ° des surfaces de réaction (Bohn et al., 2005a, 2005b). Ainsi, des réseaux de fractures hiérarchiquement organisées peuvent être créés (Fletcher et al. ; 2006 ; Malthe-Sørenssen et al., 2006 ; Røyne et al., 2008 ; Fig. 1.10a). Dans le cas de la serpentinisation, de tels réseaux de fractures sont observés et

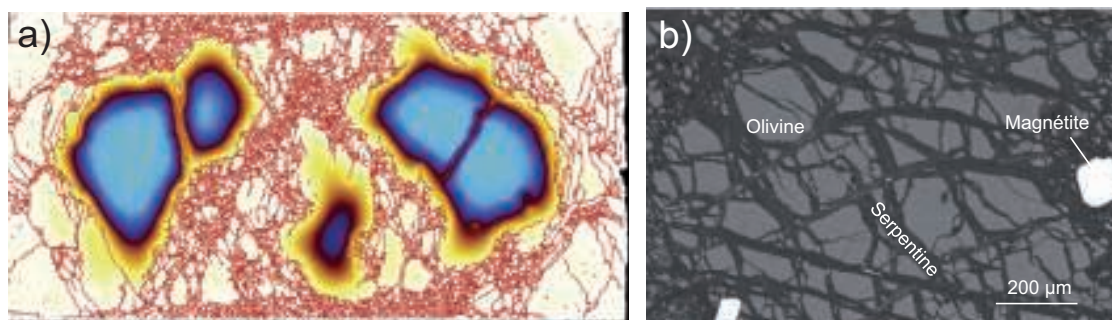


Figure 1.10 – Fracturation hiérarchique et serpentinisation. a) Modélisation numérique de l'évolution d'un solide (bleu) lors d'une altération hiérarchique (fractures en rouge et fluide en blanc). D'après Røyne et al., 2008. b) Image en électrons rétrodiffusés d'un maillage de serpentinisation (Iyer et al., 2008).

appelés textures en maillage (Wicks et Whittaker, 1977 ; Iyer et al., 2008 ; Plümper et al., 2012 ; Fig. 1.10b). A l'échelle micrométrique, la dissolution de l'olivine forme des puits de corrosion qui augmentent la rugosité de sa surface. La contrainte peut s'y localiser et engendrer une fracturation de l'olivine (Plümper et al., 2012). L'augmentation de volume associée à la serpentinisation peut également induire des déformations à l'échelle kilométrique (Germanovich et al., 2012). Par exemple, le site hydrothermal de TAG pourrait s'être soulevé de 150 m à la suite d'une serpentinisation en profondeur.

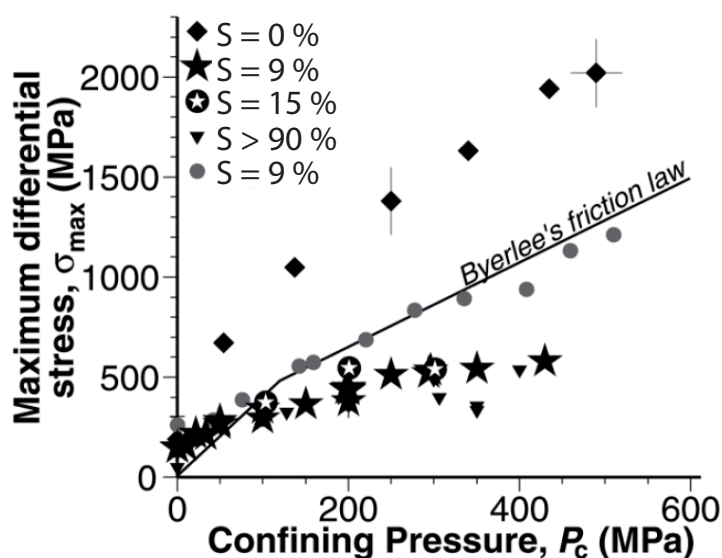


Figure 1.11 – Evolution de la résistance mécanique en fonction de la pression de confinement pour différents taux de serpentinisation (S). D'après Escartin et al. (2001).

La serpentine est un phyllosilicate trioctaédrique présent sous la forme de trois principaux polymorphes : le chrysotile tubulaire, la lizardite plane et l'antigorite corruguée.

La courbure des feuillets à l'origine du chrysotile et de l'antigorite vient d'un nombre de tétraèdres légèrement inférieur à celui prévu par la formule structurale. Alors que le chrysotile est un polymorphe métastable, la lizardite est le polymorphe de basse température et l'antigorite est celui de haute température (Evans, 2004). La structure en feuillet de la serpentine guide son comportement mécanique. Des mesures de résistance mécanique en fonction du taux de serpentinisation montrent que la résistance des péridotites est brutalement divisée par deux dès l'apparition de serpentine (Fig. 1.11 ; Escartin et al., 2001). La structure des serpentines influence également la vitesse et l'anisotropie des ondes sismiques (Reynard et al., 2007 ; Bezacier et al., 2010).

1.2.3 Hydrogène et chimie/minéralogie

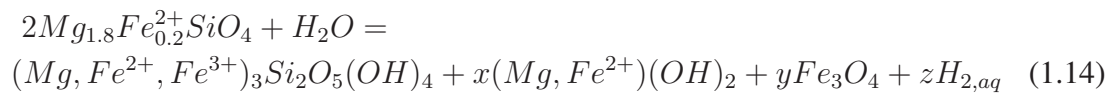
Répartition du fer et production d'hydrogène

La production d'hydrogène est associée à l'oxydation du fer pendant la serpentinisation. Cette réaction peut être décrite comme une réaction d'oxydoréduction avec les deux demi-équations suivantes :



Comme nous l'avons vu précédemment, le fer ferrique produit est incorporé dans la magnétite. Par ailleurs, des mesures de spectroscopie Mössbauer et XANES sur des serpentines naturelles (Blaauw et al., 1979 ; O'Hanley et Dyar, 1993 ; Fuchs et al., 1998 ; Gonzalez-Mancera et al., 2003 ; Klein et al., 2009 ; Evans et al., 2012) ou produites expérimentalement (Seyfried et al., 2007 ; Marcaillou et al., 2011) montrent que la serpentine peut aussi incorporer des quantités non négligeables de fer ferrique.

Tout le fer n'est pas oxydé lors de cette réaction puisque l'on retrouve du fer ferreux dans la serpentine et la brucite. Cette préservation de l'état RedOx initial du fer induit une diminution de la production totale d'hydrogène. En considérant toujours le cas simple de la serpentinisation de l'olivine, la réaction devient alors :



où x, y et z sont des coefficients stoechiométriques dépendant de la répartition du fer dans les produits.

Par souci de simplicité, le fer ferrique de la serpentine occupe ici le site octaédrique (substitution $2Fe^{3+} \square - 3Fe^{2+}$) mais Marcaillou et al. (2011) ont montré qu'il peut également être incorporé dans le site tétraédrique (substitution $2Fe^{3+} - Mg^{2+} + Si^{4+}$). Par ailleurs, le chrysotile contient moins de fer ferrique que la lizardite (Wicks et Plant, 1979 ; O'Hanley et al., 1998) car la structure planaire de la lizardite (Mellini, 1982) est stabilisée par l'incorporation de Fe^{3+} .

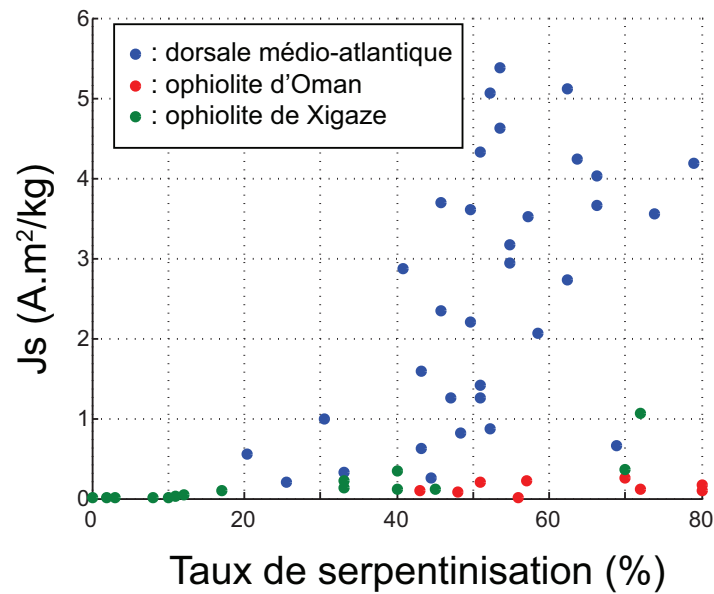


Figure 1.12 – Aimantation (J_s) en fonction du taux de serpentinisation pour des péridotites serpentinisées au niveau de la dorsale médio-atlantique et d'ophiolites (données d'Oufi et al., 2002 et Horen et al., 1996)

La Fig. 1.12 montre une comparaison entre le taux de serpentinisation et l'aimantation à saturation (directement proportionnelle à la quantité de magnétite) pour différentes péridotites serpentinisées. Pour des taux de serpentinisation équivalents, les ophiolites contiennent bien moins de magnétite que les roches océaniques, ce qui indique une répartition du fer différente selon le type de contexte. Il existe même des exemples de réaction de serpentinisation où tout le fer est incorporé dans une lizardite ayant un rapport $\frac{Fe}{Fe + Mg}$ allant jusqu'à 17 % (Evans et al. 2009). A des températures supérieures à 400 °C, dans le champ de stabilité de l'antigorite, une serpentinisation sans production de magnétite est également documentée (Evans, 2010). De manière générale, la répartition du fer et donc de la production en hydrogène lors de la serpentinisation dépendent de plusieurs paramètres :

- la composition de la roche qui s'hydrate
- les propriétés thermodynamiques des phases et leur variation avec les paramètres intensifs
- les propriétés du fluide (composition, rapport eau / roche).

Ces paramètres peuvent varier selon le contexte mais aussi au cours du temps, la réaction suivant alors un chemin réactionnel le long duquel la composition et la nature des phases produites évoluent.

La composition du réactif La nature et la composition des phases produites varient selon le réactif. L'hydratation de la forstérite (pôle magnésien de l'olivine) ne permet pas

1.1.2 Produits de la serpentinisation et modifications des propriétés du milieu

de produire de la magnétite (Martin et Fyfe, 1970) alors que celle de l'olivine ferreuse peut en former (Moody, 1976). Dans ces deux cas, la différence de rapport $\frac{Fe+Mg}{Si}$ entre l'olivine ($\frac{Fe+Mg}{Si} = 2$) et la serpentine ($\frac{Fe+Mg}{Si} = 1.5$) est accommodée par la production de brucite (Martin et Fyfe, 1970 ; Berndt et al., 1996 ; Fig. 1.13). Cette phase n'est pas produite lorsque des orthopyroxènes ($\frac{Fe+Mg}{Si} = 1$) sont impliqués dans la réaction (Frost et Beard, 2007 ; Marcaillou et al., 2011 ; Fig. 1.13). L'activité en silice est encore plus importante dans le cas de l'hydratation du pyroxène seul où la formation de talc est alors observée (Viti et al., 2005 ; Iyer et al., 2008 ; Fig. 1.13). La présence de clinopyroxène et de plagioclase parmi les réactifs peut également influencer les relations de phases en introduisant deux constituants (CaO et Al_2O_3) dans le système. Des minéraux comme le diopside, la trémolite, la chlorite et l'andradite peuvent alors cristalliser (Frost et Beard, 2007). Ce type de composition est caractéristique des rodingites qui sont des roches contenant les constituants CaO et Al_2O_3 , métasomatisées à proximité de serpentinites (Coleman, 1963, 1977 ; Schandl et al., 1989 ; O'Hanley, 1996 ; Austrheim et Prestvik, 2008).

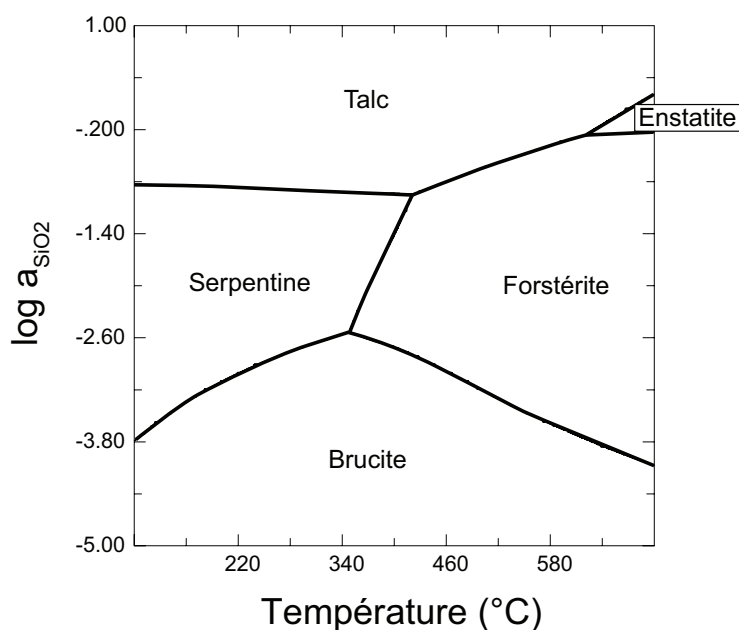


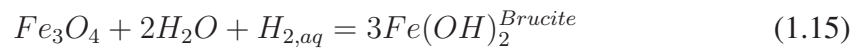
Figure 1.13 – Diagramme de phase en fonction de l'activité en silice et de la température dans le système MgO-SiO₂-H₂O à une pression de 500 bars. Dans le milieu naturel, les activités en silice élevée sont atteintes dans les paragenèses contenant du pyroxène (absence de brucite). La modélisation est réalisée à l'aide de Perple_X et de la base de données d'Holland et Powell (1998).

La température Comme le montre la Fig. 1.13, la température joue également un rôle sur la nature des phases produites. Tout d'abord, le domaine dans lequel la réaction peut avoir lieu à 500 bars est contraint à des températures allant jusqu'à 350 - 400 °C dans le cas de l'olivine seule et jusqu'à 600 °C dans le cas du pyroxène seul.

1.1.2 Produits de la serpentinisation et modifications des propriétés du milieu

La température exerce également un contrôle sur la répartition du fer dans les phases produites. Ainsi, Moody (1976) a montré que de la magnétite est produite à des températures comprises entre 300 et 360 °C. A contrario, Seyfried et al. (2007) ont mis en évidence une incorporation de tout le fer dans la serpentine et la brucite lors de la serpentinisation de péridotite à 200 °C / 500 bars. Cette répartition du fer est en accord avec les modèles numériques de Klein et al. (2009) montrant une disparition de la magnétite à des températures inférieures à 200 °C et une production de magnétite maximale à 300 °C.

L'étude de la thermodynamique de la réaction nous permet de mieux comprendre cette répartition du fer. L'un des équilibres réactionnel entre les produits de la réaction est le suivant :



La constante de cette réaction diminue avec la température. L'augmentation de la quantité de magnétite avec la température est donc couplée à une diminution de la quantité de fer dans la brucite (Fig 1.14a). Or, comme le montrent les demi-équations 1.12 et 1.13, la production d'hydrogène est couplée à l'oxydation de fer ferreux. La disparition de magnétite aux dépens de la brucite ferreuse pour des températures inférieures à 200°C induit donc une production plus faible d'hydrogène (Fig. 1.14b).

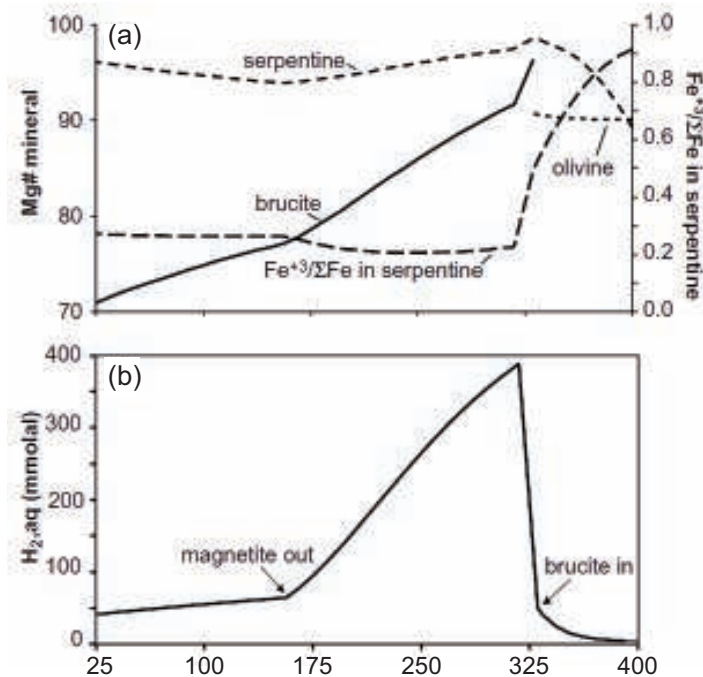


Figure 1.14 – Evolution en fonction de la température de (a) la quantité de fer ($Mg\# = \frac{Mg}{Mg+Fe}$), du fer ferrique dans la serpentine et (b) de la quantité d'hydrogène produit lors de la serpentinisation à 500 bars d'une olivine contenant 10 % de fer ferreux (Fo₉₀). D'après Klein et al. (2009).

Même si la dépendance de la réaction en température est globalement comprise, il

1.1.2 Produits de la serpentinisation et modifications des propriétés du milieu

manque des données pour la contraindre quantitativement (notamment sur les pôles ferreux et ferriques de la serpentine). L'acquisition de telles données est nécessaire pour comprendre des systèmes plus complexes que celui de l'olivine.

La composition du fluide Lors de la serpentinisation, la production d'hydrogène impose des conditions RedOx très réductrices allant jusqu'à des valeurs de fugacité en oxygène en unité logarithmique de 4 à 5 sous le tampon Quartz-Fayalite-Magnétite pour lesquelles les alliages de fer/nickel peuvent être stables (Frost, 1985). L'équation 1.15 permet de lier l'activité en hydrogène dans le fluide à la répartition du fer dans les phases solides. Cette activité dépend de la concentration en hydrogène dans le fluide et donc du rapport eau / roche de la réaction, de la mobilité de l'hydrogène et de la présence d'autres phases fluides. La Fig. 1.15 permet de se rendre compte de la dépendance de la composition des phases au rapport eau / roche et donc à l'activité en hydrogène lors de la serpentinisation de l'olivine en système fermé (pas de perte d'hydrogène).

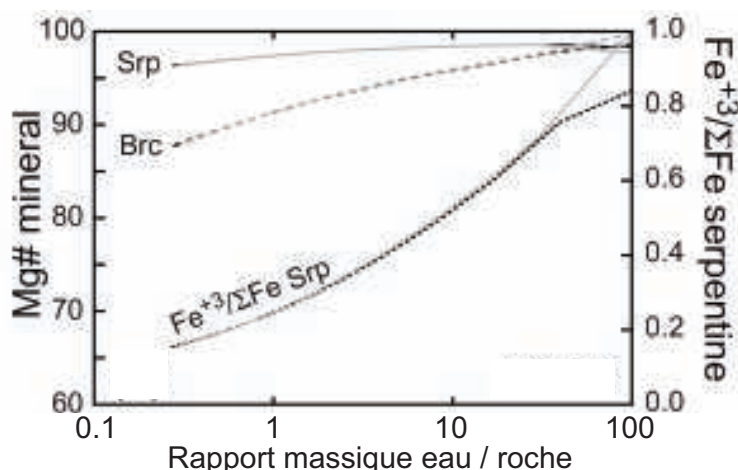


Figure 1.15 – Evolution de la quantité de fer ($Mg\# = \frac{Mg}{Mg+Fe}$) et du fer ferrique dans la serpentine lors de la réaction d'une olivine contenant 10 % de fer ferreux (Fo₉₀) à 300 °C et 500 bars. D'après Klein et al. (2009).

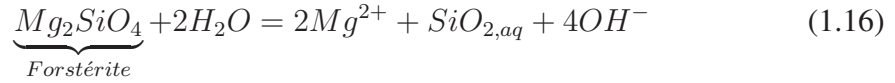
L'hydrogène est connu pour être très mobile et est, par exemple, le gaz avec la diffusivité la plus forte en phase gazeuse. Cependant, son comportement est encore mal connu dans des milieux réactifs et hétérogènes tels que les péridotites serpentinisées. D'autre part, les fluides peuvent réagir avec l'hydrogène et ainsi induire une diminution de son activité. Les principaux composés réagissant avec l'hydrogène sont les composés carbonés (réactions de Fischer-Tropsch) et sulfurés (production d'H₂S). Des teneurs de 2.5 mmol/kg en CH₄ et 1.2 mmol/kg en H₂S sont ainsi mesurées au niveau des fumeurs du site hydrothermal de Rainbow (Charlou et al., 2002).

Le pH des sources hydrothermales situées sur des substratums ultramafiques avoisine une valeur de 3 quand la température de sortie du fluide dépasse les 340 °C (sites hydrothermaux de Logatchev et Rainbow ; Charlou et al., 2002) alors qu'il est très basique (~10) quand cette température est d'environ 70 °C (Lost City ; Kelley et al., 2005). Cette

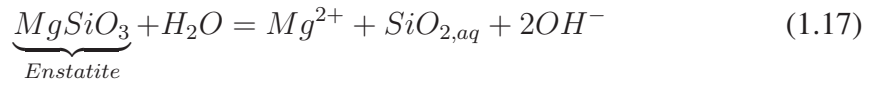
1.1.2 Produits de la serpentinisation et modifications des propriétés du milieu

relation pH / température suggère un contrôle du pH par des réactions de dissolution minérale dont la nature varie avec la température (Janecky et Seyfried, 1986 ; Allen et Seyfried, 2003).

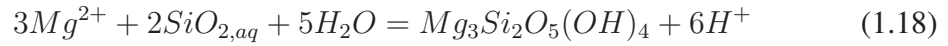
A basse température ($T < 350$ °C), le pH est gouverné par le chemin réactionnel que suit la réaction (Palandri et Reed, 2004). La première étape de ce chemin consiste à dissoudre l'olivine :



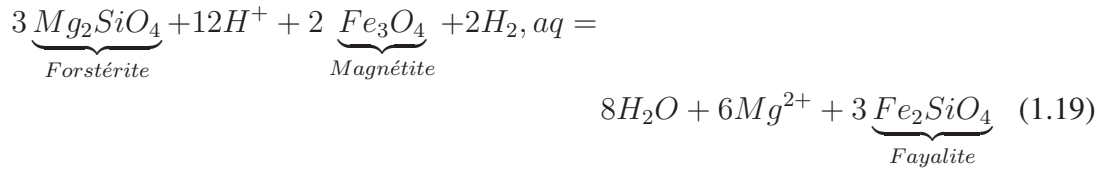
et le pyroxène :



Le pH augmente alors par le biais de la mise en solution des ions OH^- . Puis, la saturation de la solution vis à vis des différents produits (serpentine puis brucite) est atteinte, ce qui tamponne le pH autour de 10 par le biais de réactions comme :



A haute température ($T \sim 400$ °C), l'olivine est stable et un équilibre entre l'olivine et la magnétite peut être formulé pour déterminer le pH (Allen et Seyfried, 2003) :



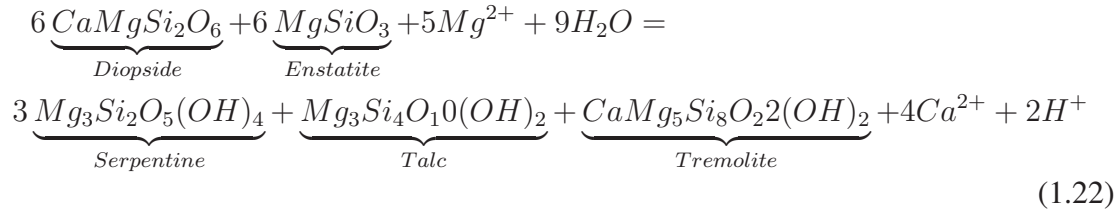
avec la constante de réaction (K) suivante :

$$K = \frac{a_{Fe,olivine}^6 \cdot a_{Mg^{2+}}^6}{a_{H^+}^{12} \cdot a_{Mg,olivine}^6 \cdot a_{H_{2,aq}}^2} \quad (1.20)$$

Pour toute activité constante par ailleurs, le pH peut ici s'exprimer en fonction de l'activité en hydrogène comme suit :

$$pH = Cste + \frac{\log(a_{H_{2,aq}})}{6}, \quad (1.21)$$

ce qui indique qu'une variation du pH s'accompagne d'une variation sur 6 ordres de grandeur de l'activité en hydrogène. Cependant, cet équilibre devient secondaire quand du pyroxène, plus métastable que l'olivine à haute température (Allen et Seyfried, 2003), est présent dans le système. En effet, la réaction suivante qui implique une diminution du pH peut alors s'écrire :



De par la faible fugacité en oxygène qu'il impose et son influence sur le pH, l'hydrogène contribue également à faire des sources hydrothermales des milieux biologiques particuliers. Il peut réagir avec le CO₂ dissous dans l'eau pour former du méthane et ensuite des molécules organiques plus complexes (réactions de Fisher-Tropsch ; Sherwood Lollar et al., 1993 ; Berndt et al., 1996 ; McCollom et Seewald, 2001 ; Proskurowski et al., 2008). Ce type de réactions peut aboutir à la formation d'acides aminés, d'où un rôle potentiel joué par ce milieu dans l'apparition de la vie (Russell et al., 2010). L'hydrogène est aussi une source d'énergie pour les organismes méthanogènes (Martin et al., 2008).

La pression La pente de Clapeyron de la serpentinisation de la forstérite ($\Delta P/\Delta T$) nous renseigne sur l'influence de la pression sur la réaction. Elle est relativement élevée à des pressions comprises entre 100 et 5000 bars avec une valeur d'environ 100 bar / °C (1.3). Les variations de pression au niveau des dorsales océaniques n'excèdent pas 1 kbar dans cette gamme et modifient donc la constante d'équilibre de la réaction de la même manière qu'une variation de 10 °C. Ceci signifie que l'influence de la pression sur l'équilibre de la réaction est faible comparé à celui de la température dans le contexte de dorsale océanique.

Production d'hydrogène dans d'autres contextes

L'observation de serpentinites exhumées dans les chaînes de montagne ainsi que des études sismologiques suggèrent que la réaction de serpentinisation a également lieu au niveau des zones de subduction (Peacock, 2001 ; Hyndman et Peacock, 2003). Contraindre la composition des fluides métamorphiques associés à cette réaction fait face à la difficulté d'échantillonnage dans ce type de contexte et à l'histoire multiphasée des roches dans lesquelles ces fluides peuvent être retrouvés en surface. Seulement deux études, basée sur l'analyse d'inclusions fluides, font état d'une production d'hydrogène lors de cette réaction (Peretti et al., 1992 ; Song et al., 2009). Il s'avère également difficile de modéliser les équilibres thermodynamiques au sein des péridotites serpentinisées (les données thermodynamiques ne permettent pas de couvrir la complexité minéralogique et chimique du système naturel) et donc de contraindre en pression et en température la serpentinisation dans ces milieux.

L'analyse de fluides sortant de résurgences localisées au sein de massifs ophiolitiques comme l'Oman ou les Zambales (Philippines) met en évidence leur forte alcalinité (pH d'environ 11) et leur richesse en hydrogène (Neal et Stanger, 1983 ; Abrajano et al.,

1990). Ces deux caractéristiques suggèrent la survenue d'une réaction de serpentinisation dans ces massifs mais à basse température ($\sim 30^\circ\text{C}$), et avec de l'eau météorique (Kelemen et al., 2011).

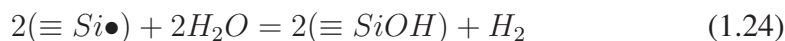
D'autres roches ultramafiques comme les troctolites composées majoritairement d'olivine et de plagioclase peuvent également produire de l'hydrogène dans des conditions hydrothermales (420°C et 500 bars) mais la magnétite n'est alors pas produite et les phyllosilicates formés ne sont plus des serpentines mais des chlorites et des smectites ayant respectivement des rapports Fe^{3+}/Fe_{total} de 14 et $< 40\%$ (Rough, 2011). Les troctolites ne sont pas des roches observées communément mais leur composition est un proxy de celle de la croûte océanique des dorsales lentes composée de péridotites (majoritairement olivine) et de gabbros (majoritairement plagioclase).

La production abiotique d'hydrogène a été documentée dans d'autres systèmes naturels que les roches ultramafiques comme :

- les **sédiments** selon au moins quatre mécanismes distincts :
 1. lors de la diagénèse, les molécules organiques contenues dans les sédiments réagissent sous l'effet de l'augmentation de la température ; les transformations des alcanes en alcènes et en cétones sont les deux principales réactions produisant alors de l'hydrogène (Seewald, 2003).
 2. suite à la déstabilisation des carbonates ferreux des sédiments vers $300 - 400^\circ\text{C}$ formant de la magnétite, du dioxyde de carbone, du monoxyde de carbone et de l'hydrogène (McCollom, 2003 ; Marocchi et al., 2010).
 3. par radiolyse de l'eau lors de l'interaction des particules α produites par la décroissance radioactive des atomes d'uranium, thorium et potassium (Lin et al., 2005 ; D'Hondt et al., 2009).
 4. lors de la pyritisation des sédiments suivant la réaction (Drobner et al., 1990) :



- les **plans de faille** pendant la friction co-sismique où les radicaux libres des minéraux silicatés ($\equiv Si\bullet$) peuvent réagir avec l'eau pour former des phases hydratées et de l'hydrogène (Kita et al., 1982 ; Hirose et al., 2010) :



- les **magmas** dans lesquels le fer natif ou ferreux peut s'oxyder au contact de la vapeur d'eau et ainsi former de l'hydrogène.

Par ailleurs, l'hydrogène est le composé ayant la plus grande densité énergétique après les matériaux nucléaires et produit uniquement de l'eau lors de son interaction avec l'oxygène par combustion ou au sein de piles à combustibles. Il apparaît donc comme une source d'énergie très avantageuse et l'étude de sa production (en milieu naturel ou industriel) présente donc un intérêt économique et sociétal.

Cette partie montre le lien qu'il existe entre les propriétés du milieu et les produits de la réaction dont l'abondance et la composition sont contrôlées par la composition des

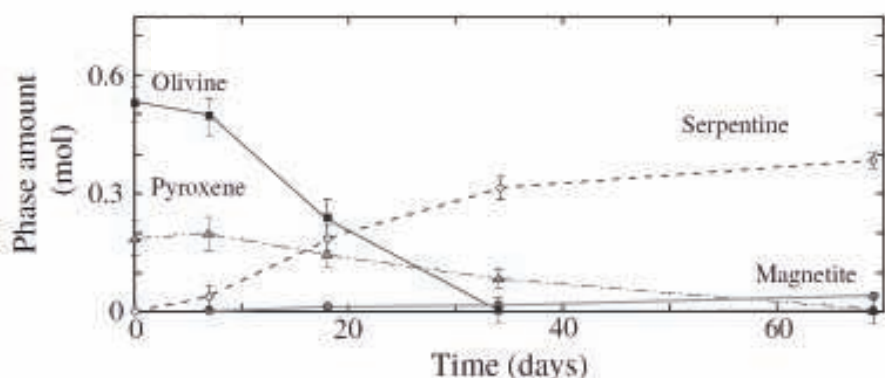


Figure 1.16 – Evolution du mode des phases au cours du temps lors d’une expérience de serpentinisation d’une péridotite. D’après Marcaillou et al. (2011).

réactifs et la thermodynamique de la réaction. La Fig. 1.16 montre l’évolution dans le temps des proportions des phases lors de la serpentinisation d’une péridotite (Marcaillou et al., 2011). Il apparaît que l’olivine réagit plus vite que le pyroxène, ce qui influence la nature et la composition des phases produites au cours du temps. La cinétique est donc un paramètre clef pour comprendre et modéliser les environnements où la serpentinisation se déroule.

1.3 Cinétique de la serpentinisation

1.3.1 Expériences sur la cinétique de la réaction

La réaction de serpentinisation peut se décomposer en quatre étapes : le transport de l’eau jusqu’au lieu de la dissolution (1), la dissolution de l’olivine et / ou du pyroxène (2), le transport des espèces en solution jusqu’au lieu de leur précipitation (3) et la précipitation des produits (4). Des cinétiques sont associées à chacune de ces étapes qui, mises bout à bout, donnent la vitesse globale de la serpentinisation. Si une de ces étapes est considérablement plus lente que les autres, sa cinétique sera au premier ordre égale à la cinétique globale de la réaction. Les étapes (1) et (3) sont difficiles à étudier expérimentalement car elles dépendent de la disponibilité en eau du système qui est elle même fonction du transport d’eau à grande échelle (circulation hydrothermale) et de la perméabilité à l’eau des roches (influencée par des processus comme la fracturation). C’est pourquoi la quasi totalité des études expérimentales utilisent des poudres et se concentrent donc sur les étapes (2) et (4) de la séquence réactionnelle.

Au début de cette thèse, les seules études dédiées à l’étude de la cinétique de la serpentinisation étaient celles de Martin et Fyfe (1970) et de Wegner et Ernst (1983).

Ces études se concentrent sur la cinétique de serpentinisation de poudres de forstérite synthétique en fonction de la **température**, de la **taille des grains** et de la **pression**. Les courbes cinétiques obtenues par Martin et Fyfe (1970) sont généralement de forme sigmoïde et ces auteurs expliquent leurs résultats par des processus de nucléation/croissance

1.1.3 Cinétique de la serpentinitisation

et utilisent donc le formalisme d'Avrami (1939). Ce formalisme permet de décrire une phase lente due à la nucléation des produits, puis une accélération progressive associée à leur croissance produisant des courbes en forme de sigmoïde ayant pour expression :

$$X = 1 - \exp(-kt^n) \quad (1.25)$$

où X est l'avancée de la réaction en %, k et n des paramètres et t la durée de l'expérience. Wegner et Ernst (1983) utilisent le même formalisme mais obtiennent le meilleur ajustement de leurs courbes expérimentales pour $n = 1$, c'est-à-dire en ajustant leurs données avec une cinétique du premier ordre.

Ces derniers auteurs montrent que la constante cinétique est proportionnelle à la **pression** et est seulement deux fois supérieure pour des expériences conduites à 3 kbar comparativement à celles obtenues à 1 kbar. Cette variation de pression excède les variations qui sont observées en contexte de serpentinitisation océanique. Il apparaît donc que la pression n'est pas un paramètre de premier ordre pour la cinétique de serpentinitisation de la forstérite.

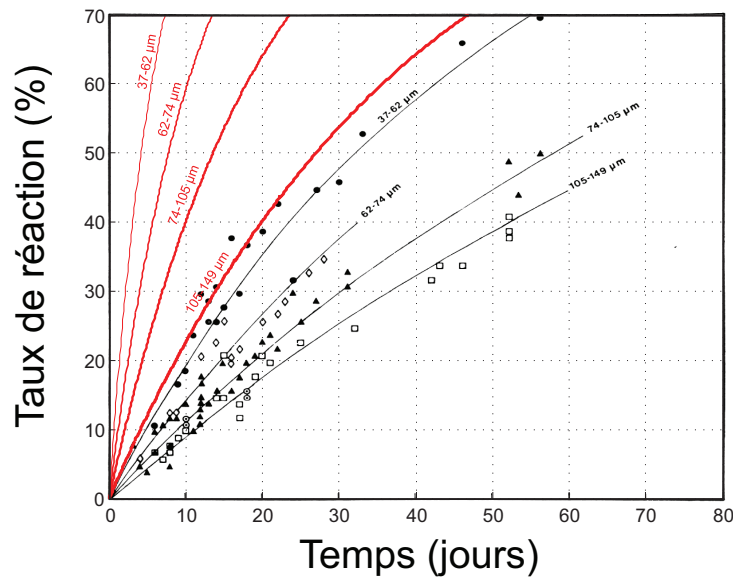


Figure 1.17 – Taux de serpentinitisation en fonction du temps et de la taille de grain pour les expériences de Wegner et Ernst (1983) en noir et avec la loi donnée par Rudge et al. (2010) basée sur les données de Martin et Fyfe (1970) en rouge.

La Figure 1.17 montre l'influence de la **taille de grain** sur la vitesse de réaction dans l'étude Wegner et Ernst (1983). Ces données indiquent que la constante cinétique (k) varie linéairement avec la surface géométrique des grains, ce qui permet de réécrire l'équation 1.25 :

$$X = 1 - \exp(-S \cdot G \cdot t^n) \quad (1.26)$$

où S est la surface géométrique des grains, G est la vitesse de croissance des produits et t est le temps de réaction.

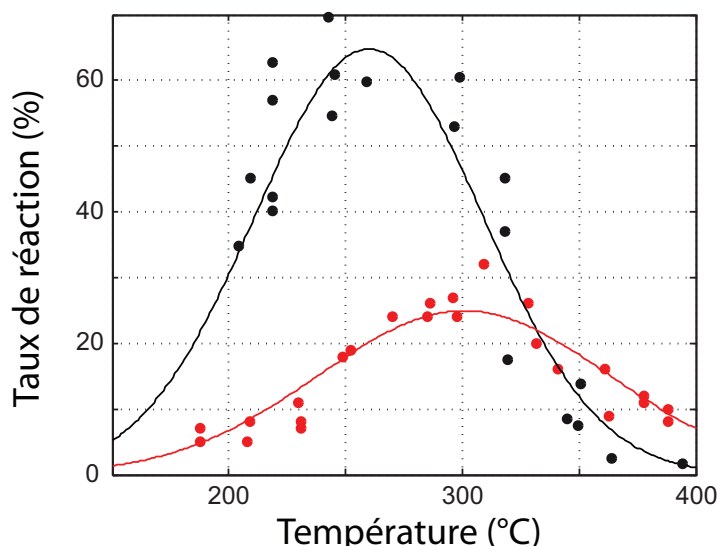


Figure 1.18 – Taux de réaction au bout de 7 ± 1 jours et de 11 jours en fonction de la température pour les expériences de Martin et Fyfe (1970) en noir et Wegner et Ernst (1983) en rouge, respectivement. La taille des grains est de $58 - 79 \mu\text{m}$ et de $37 - 62 \mu\text{m}$ pour les expériences de Martin et Fyfe (1970) et Wegner et Ernst (1983), respectivement. Des ajustements par des gaussiennes sont montrés ici (celui des données de Martin et Fyfe (1970) est tiré de Rudge et al. (2010), celui des données de Wegner et Ernst (1983) a été obtenu par moindre carrés).

La Fig. 1.18 donne la dépendance de la cinétique de réaction en **température**. Les deux études convergent sur la forte dépendance de la cinétique à la température avec une vitesse maximum à 260°C pour l'étude de Martin et Fyfe (1970) et à 300°C pour l'étude de Wegner et Ernst (1983). Néanmoins, on constate que ce maximum est atteint pour un taux de réaction environ trois fois supérieur chez Martin et Fyfe (1970). Or, ces auteurs mesurent le taux de réaction après une plus longue période et sur des grains plus gros que dans l'étude de Wegner et Ernst (1983). Malgré cette incohérence, ces deux études donnent des vitesses de serpentinitisation très rapides. Ainsi, en extrapolant leurs mesures, Wegner et Ernst (1983) calculent qu'une durée de 540 ans est nécessaire pour la serpentinitisation complète à 20°C de grains de 0.1 mm de diamètre (proche des tailles de grain naturelles). Les auteurs concluent en indiquant que, à l'échelle des temps géologiques, l'olivine devrait être complètement serpentinitisée dans des conditions qui sont celles régnant sur les fonds marins si elle est au contact de l'eau, ce qui est par exemple le cas pour les échantillons dragués lors des campagnes en mer.

A l'inverse des données expérimentales, l'observation d'échantillons naturels montre que la réaction de serpentinitisation est très rarement complète en dépassant exceptionnellement les 80 % de réaction (Fig. 1.12). Cette incohérence entre les données naturelles et

1.1.3 Cinétique de la serpentinitisation

les lois déterminées par Martin et Fyfe (1970) et Wegner et Ernst (1983) est soit due à une modélisation expérimentale irréaliste rendant les lois qui en découlent inapplicables au milieu naturel soit à une limitation de la réaction par le transport de l'eau en conditions naturelles.

Martin et Fyfe (1970) ont réalisé également quelques expériences sur des olivines naturelles (Fo_{85}) pour lesquelles les vitesses de réaction sont 9 fois plus lentes et à propos desquelles ils notent : « *Results on natural forsterite were not as definitive, as the reaction times needed were longer.* »

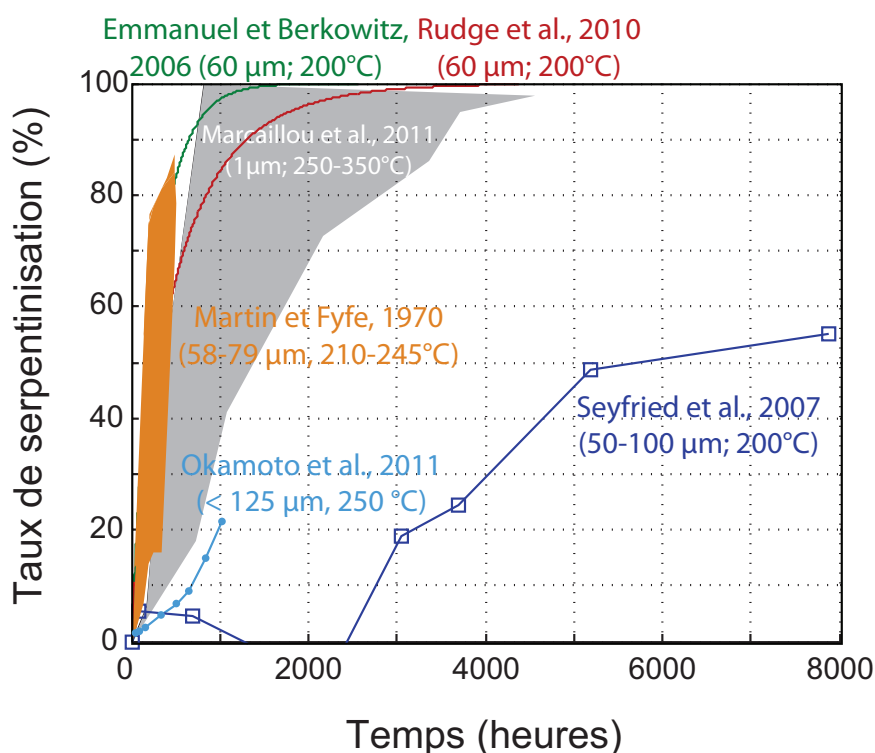


Figure 1.19 – Taux de serpentinitisation en fonction du temps pour plusieurs études (Martin et Fyfe, 1970 ; Seyfried et al., 2007 ; Marcaillou et al., 2011 ; Okamoto et al., 2011) Des lois utilisées dans des modèles numériques sont également représentées (Emmanuel et Berkovitz, 2006 ; Rudge et al., 2010).

De la même manière, d'autres expériences avec des poudres d'origine naturelle donnent des cinétiques qui sont systématiquement plus lentes de un à deux ordres de grandeur (Fig. 1.19 ; Moody, 1976 ; Normand et al., 2002 ; Seyfried et al., 2007 ; Marcaillou et al., 2011 ; Okamoto et al., 2011).

1.3.2 Des expériences aux modélisations géophysiques

Lois cinétiques utilisées dans les modèles géophysiques

Malgré les problèmes posés par les différences de vitesse de réaction entre les données sur poudres de forstérite et d'olivine / péridotite naturelles, les modélisations géophysiques (Allen et Seyfried, 2004 ; Delescluse et Chamot-Rooke, 2008 ; Emmanuel et Berkowitz, 2006 ; Rudge et al., 2010 ; Iyer et al., 2010, 2012) utilisent les données de Martin et Fyfe (1970) pour modéliser la réaction de serpentinitisation.

Même si Martin et Fyfe (1970) ont mis en évidence des cinétiques de type Avrami dans leurs expériences, les modélisations utilisent une loi du premier ordre :

$$\frac{\partial \rho}{\partial t} = -K_r \rho \quad (1.27)$$

où ρ est la quantité de forstérite restante par unité de volume et K_r la constante de la réaction qui est exprimée de différentes manières selon la littérature. Dans les modèles de circulation hydrothermale (Emmanuel et Berkowitz, 2006 ; Iyer et al., 2010, 2012), K_r dépend uniquement de la température :

$$K_r = A \exp \left(-\alpha (T - T_0)^2 \right) \quad (1.28)$$

où A est une constante cinétique prenant en compte la taille des grains et la constante cinétique au maximum de la gaussienne, T la température et a_0 et T_0 des constantes déterminées à l'aide des données de Martin et Fyfe (1970). La constante A n'est pas ici déterminée à l'aide de données expérimentales mais une valeur de 10^{-10} s^{-1} lui est attribuée, c'est à dire quatre ordres de grandeur plus faible que celle déterminée à partir des données de Martin et Fyfe (1970). La réduction de la valeur de A est justifiée par une prise en compte du fait que les surfaces réactives dans le milieu naturel sont inférieures à celles des expériences. Certes, il existe une grande différence entre ces surfaces réactives, mais la constante est ici fixée arbitrairement et ne permet pas de prendre en compte la complexité de l'évolution de la surface réactive des roches dépendant à la fois de leur perméabilité et de la surface réactive propre à chacun de ses grains constitutifs. Ce problème est inhérent à la nature même de ces modèles où un milieu poreux saturé en eau est considéré. Dans de tels systèmes, des mécanismes comme le comblement de la porosité associé à l'augmentation de volume, la fracturation et l'évolution des surfaces réactives peuvent être pris en compte uniquement via le rôle qu'ils jouent sur la perméabilité du milieu (Iyer et al., 2010). De plus, ces mécanismes sont encore trop mal connus pour être modélisés de manière quantitative.

Rudge et al. (2010) ont raffiné l'expression de K_r avec la prise en compte de la taille initiale des grains (a) et de la concentration en eau (w). La constante de la réaction devient alors :

$$K_r = K_0 \left(\frac{a_0}{a} \right)^2 \exp \left(-\alpha (T - T_0)^2 \right) w \quad (1.29)$$

où K_0 , a_0 , T_0 sont des constantes déterminées à l'aide des données de Martin et Fyfe (1970). Comme on le voit avec les autres données expérimentales et sur la Fig. 1.18,

cette loi donne des résultats respectivement un ou deux ordres de grandeur plus rapides que les données de Wegner et Ernst (1983) à 270 °C ou acquises sur des poudres d'origine naturelle. Ces auteurs utilisent donc de la loi de dissolution / précipitation la plus rapide connue.

Le formalisme utilisé par les auteurs n'est donc pas fidèle aux résultats des expériences et ceux-ci ne discutent jamais des incohérences entre les différents jeux de données. Dans les modèles numériques, la cinétique de serpentinitisation et d'autres paramètres (perméabilité, flux de chaleur, géométrie du système ...) sont donc des variables d'ajustement plutôt que des données physico-chimiques fiables.

Implémentation de la cinétique dans les modèles géophysiques

La cinétique de serpentinitisation intervient dans trois types d'équations :

- les équations de **réaction-diffusion** (Rudge et al., 2010) décrivant l'évolution de la concentration en fluide (w) dans une roche réactive où un fluide diffuse :

$$\frac{\partial w}{\partial t} = D \frac{\partial^2 w}{\partial x^2} - r K_r \rho \quad (1.30)$$

où D est le coefficient de diffusion du fluide dans la roche, x est l'unique dimension considérée (1-D) et r est le coefficient stoechiométrique de l'eau dans la réaction de serpentinitisation. Rudge et al. (2010) ont couplé cette équation à un modèle de formation de fractures pour mieux comprendre les couplages qu'il existe entre réaction, diffusion et fracturation pendant la propagation d'un front de serpentinitisation à une dimension. Comme nous l'avons vu, une augmentation de volume (β) induit une augmentation de la contrainte qui peut générer une fracture en dépassant une valeur seuil dite critère de fracturation (K_c). Une fois ce critère atteint, une fracture de longueur L se forme et permet d'augmenter la vitesse de propagation du front de réaction. Les auteurs montrent que le comportement global du système ne dépend que de deux paramètres adimensionnés (Λ et Θ) définis comme :

$$\Lambda = \frac{K_r}{D} \left(\frac{K_c}{\beta E} \right)^4 \quad (1.31)$$

avec E le module d'Young du matériau, et

$$\Theta = \frac{w_0}{r b_0} \quad (1.32)$$

avec w_0 et b_0 les concentrations initiales en eau et en produit, respectivement.

Des approximations valides pour certains régimes de paramètres adimensionnés permettent de résoudre les équations de transport et d'obtenir des vitesses de propagation du front (v) et des longueurs caractéristiques des fractures (L ; Fig. 1.20). Selon le régime, la part de la réaction-diffusion et celle de la fracturation varient. Rudge et al. (2010) identifient le régime auquel est associé la serpentinitisation en Oman à des températures de l'ordre de 50 °C et en déduisent une vitesse de propagation du front de 0.3 mm / an et une taille caractéristique des fractures de 0.6 mm.

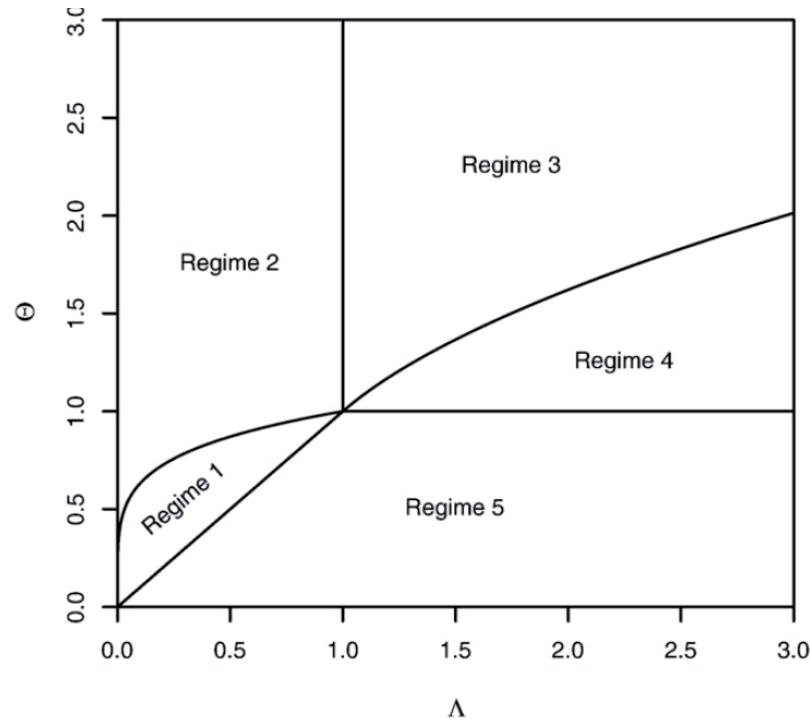


Figure 1.20 – Régimes en fonction des paramètres adimensionnés Λ et Θ (voir texte). A chaque régime correspond une solution analytique au problème de propagation du front de serpentinitisation.

On peut reprendre leur raisonnement et l'adapter à la serpentinitisation en contexte océanique à une température de 260 °C (maximum de la cinétique d'après Martin et Fyfe (1970)). La valeur de Θ peut être approximée à $3 \cdot 10^{-4}$ en calculant la quantité d'eau qu'une roche polycristalline stocke au niveau de ses jonctions de grain et microfractures (porosité ; Farver et Yund, 1991 et 1992 ; Yund, 1997). Comme le font Rudge et al. (2010), on peut extrapoler les données de Farver et Yund (1992) sur le quartz pour déterminer le coefficient de diffusion d'un fluide dans un agrégat polycristallin. Le coefficient de diffusion ainsi obtenu à 250 °C est de $2.4 \cdot 10^{-14} \text{ m}^2 / \text{s}$. Les valeurs de K_r , K_c , E et β sont fixes et, respectivement, de $4.9 \cdot 10^{-7} \text{ s}^{-1}$ (en utilisant l'équation 1.29 avec une taille des grains de 0.1 mm), de $10^6 \text{ Pa} \cdot \text{m}^{1/2}$, 10^{11} Pa et 0.13 (en considérant une augmentation de volume de 20 %). Λ prend alors pour valeur $7 \cdot 10^{-10}$ et les valeurs de Θ et Λ indiquent que le système peut être résolu grâce aux solutions analytiques associées au régime 1 et donc que la taille caractéristique des fractures s'exprime comme :

$$L = \left(\frac{D\Theta}{K_r} \right)^{1/2}. \quad (1.33)$$

et la vitesse de propagation du front comme :

$$v = \frac{\beta E}{K_c} K_r^{1/4} (D\Theta)^{3/4} \quad (1.34)$$

Ces équations donnent des valeurs de $3,8 \mu\text{m}$ pour L et de $1,6 \text{ mm/an}$ pour v . La valeur obtenue pour L semble probable mais est faible comparée aux fractures observées dans les échantillons naturels qui peuvent atteindre plusieurs millimètres de long. Celle obtenue pour v peut être comparée à des données obtenues sur des poudres de péridotites naturelles dans des conditions proches. Par exemple, Seyfried et al. (2007) obtiennent un taux de réaction de 55 % après 8000 h à une température de 200°C avec des grains de taille comprise entre 50 et $100 \mu\text{m}$. Par extrapolation linéaire, le taux de réaction est d'environ 60 % par an. Si l'on modélise les grains de ces expériences par des sphères de rayon $50 \mu\text{m}$, une diminution du volume de 60 % correspond à une diminution du rayon de $13 \mu\text{m}$. La vitesse de propagation du front de réaction dans ces grains libres est donc de $13 \mu\text{m}$ par an, c'est à dire deux ordres de grandeur inférieure à celle modélisée dans un agrégat de grains par le modèle de Rudge et al. (2010). Ainsi, ce modèle fournit une approche intéressante d'un point de vue physique mais reste encore difficile à utiliser quantitativement du fait de la mauvaise connaissance des paramètres tels que la constante cinétique et la constante de diffusion. De plus, l'effet de l'augmentation de volume sur le comblement de la porosité qui peut diminuer la perméabilité de la roche et donc sa cinétique de réaction n'est pas pris en compte.

- les équations de **réaction-transport** (Emmanuel et Berkovitz, 2006 ; Iyer et al., 2010, 2012) :

$$\nabla \vec{q} = -\frac{w}{\rho_f} K_r \rho \quad (1.35)$$

où \vec{q} est la densité de flux définie par la loi de Darcy :

$$\vec{q} = \nabla \cdot \left[-\frac{k}{\mu} (\nabla P - \rho_f \vec{g}) \right] \quad (1.36)$$

avec k la perméabilité de la roche, μ la viscosité dynamique de l'eau, P la pression, ρ_f la densité du fluide et \vec{g} l'accélération de la pesanteur. Dans cette équation, la serpentinisation influence également la circulation du fluide en agissant comme un terme puits sur la quantité en eau.

- l'équation de la **chaleur** (Emmanuel et Berkovitz, 2006 ; Delescluse et Chamot-Rooke, 2008 ; Iyer et al., 2010, 2012) dans un milieu poreux (de porosité Φ) :

$$\left[\Phi (\rho_f c_p^f) + (1 - \Phi) (\rho c_p^r) \right] \frac{\partial T}{\partial t} = \nabla \cdot \left[-\vec{q} c_p^f T + \kappa \nabla T \right] + Q \quad (1.37)$$

où T est la température, c_p^f et c_p^r les capacités calorifiques du fluide et de la roche, respectivement, et Q un terme de source de chaleur associé à la serpentinisation et définit comme :

$$Q = -K_r \rho H \quad (1.38)$$

avec H l'enthalpie massique de la réaction. La serpentinisation est ici un terme source qui influence la diffusion et la convection de la chaleur.

La cinétique de la réaction influence donc la physique des modèles aussi bien au niveau du transport de l'eau qu'au niveau du bilan thermique.

1.4 Problématique et plan de la thèse

Cette introduction montre plusieurs aspects essentiels de la réaction de serpentinisation :

- la réaction de serpentinisation et les phases qu'elle produit contrôlent certaines propriétés physiques des roches mantelliques hydratées
- la production d'hydrogène est contrôlée par le degré d'oxydation du fer et sa distribution minéralogique qui évolue lors de la réaction
- la serpentinisation produit de l'hydrogène dans des contextes variés (dorsales, ophiolites et zones de subduction) et des réactions de réduction de l'eau sont également observées dans des sédiments, des magmas ou sur des plans de faille.
- la cinétique de serpentinisation de la forstérite est bien connue (Martin et Fyfe, 1970) et dépend surtout de la taille des grains et de la température

Le but de ma thèse est de contraindre expérimentalement la cinétique chimique de la serpentinisation. Mon travail s'inscrit dans un contexte où les données existantes ne rendent pas compte des observations / modélisations et où la production d'hydrogène présente un attrait en tant que ressource énergétique. La partie centrale est basée sur un suivi magnétique « in-situ » d'expériences de serpentinisation sur des poudres d'olivine naturelle de San Carlos (Chapitre 2). Cette méthode fournit les paramètres magnétiques de la magnétite ainsi que des données sur la répartition du fer pendant la réaction dont l'étude permet d'évaluer les relations entre vitesse de serpentinisation et cinétique de production d'hydrogène. Cette partie a fait l'objet d'un article dans *Journal of Geophysical Research* publié en 2012. La méthode magnétique est utilisée dans le Chapitre 3 pour contraindre macroscopiquement la cinétique en laboratoire ainsi que les processus minéralogiques (dissolution, fracturation, précipitation) susceptibles de contrôler les vitesses de réaction obtenues. Ce Chapitre est structuré autour d'un autre article paru dans *Journal of Geophysical Research* en 2012.

Puis, deux exemples de réactions de production d'hydrogène associée à l'oxydation du fer sont présentés en contexte naturel et industriel. La production d'hydrogène en zone de subduction (Corse alpine) suite à la redistribution du fer dans des serpentinites est d'abord détaillée dans le Chapitre 4 (article publié dans *Journal of Petrology* en 2012). Enfin, la méthode magnétique a été réutilisée et des mesures de chromatographie ont été mises au point dans le Chapitre 5 pour étudier la production d'hydrogène lors de la réaction de laitiers sidérurgiques portés en conditions hydrothermales (article soumis à *International Journal of Hydrogen Energy*).

Suivi magnétique de la réaction de serpentinisation

L'AIMANTATION à saturation de la magnétite est proportionnelle à sa quantité selon un facteur de $92 \text{ A.m}^2/\text{kg}$ (O'Reilly, 1984). Comme nous l'avons vu dans l'introduction, la réaction de serpentinisation produit de la magnétite dans des quantités qui dépendent du taux de réaction mais aussi de la répartition du fer dans les différents minéraux (Eq. 1.14). Ainsi, connaître l'aimantation d'un échantillon permet d'avoir des informations à la fois sur son taux de réaction (cinétique) mais aussi sur la répartition du fer (thermochimie).

Ce lien entre signal magnétique et quantité de magnétite est caractérisé dans les échantillons naturels (Bina and Henry, 1990 ; Toft et al., 1990 ; Nazarova, 1994 ; Oufi et al., 2002 ; Liu et al., 2010). Cependant, la durée de la réaction, la composition des réactifs et du fluide ainsi que la température sont des paramètres mal contraints dans ces environnements. Le lien entre aimantation et cinétique / thermochimie de la réaction est donc difficile à établir dans le milieu naturel.

Tous les paramètres influençant la réaction (composition, durée, température et pression) peuvent être contrôlés de manière indépendante pendant des expériences. La mesure de l'aimantation permet alors d'avoir accès à la cinétique de la réaction si la répartition du fer est connue ou à la thermodynamique de la réaction si le taux de réaction est connu. L'étude d'une cinétique de production expérimentale de magnétite grâce au magnétisme a déjà été réalisée mais pour une autre réaction que celle de serpentinisation (Cairanne et al., 2003). Seules les études de Moody (1976) et Seyfried et al. (2007) font respectivement état de mesures d'aimantation et de susceptibilité sur les produits finaux d'expériences de serpentinisation.

Ce Chapitre présente la mise au point d'un protocole pour mesurer l'aimantation pendant des expériences de serpentinisation avec, d'abord, un bref descriptif de ces expériences et, ensuite, une présentation plus détaillée à l'aide de figures sous forme d'article (2.3).

2.1 Principe expérimental

Les expériences consistent à faire réagir des poudres d'olivine de San Carlos (Fo_{91}) avec de l'eau distillée (contenant ou non du NaCl) dans des capsules en or scellées de 2 à 3 cm de long (Fig. 2.1a). Ces capsules sont placées dans des autoclaves à joints froids pour les faire réagir en conditions hydrothermales (250 - 350 °C / 500 bars). A intervalles de temps réguliers, les expériences sont trempées et une mesure magnétique est réalisée sans extraire les produits de la capsule qui reste scellée (Fig. 2.1 b and c). Après la mesure magnétique, les capsules sont mises à réagir à nouveau dans les mêmes conditions. La répétition de ce cycle permet d'obtenir une mesure de l'évolution du signal magnétique au cours du temps.

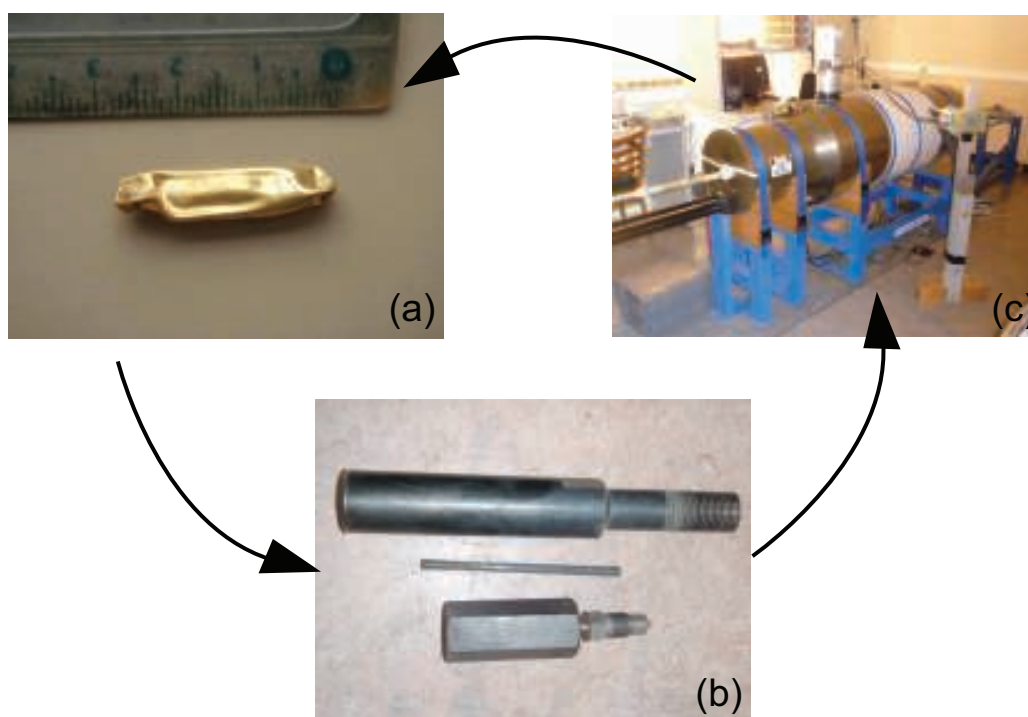


Figure 2.1 – Cycle de mesure pour le suivi « in-situ » de la réaction. La capsule en or contenant les réactifs (a) est placée dans une autoclave à joint froid pour réagir sous pression et température (b). Régulièrement, une trempe est réalisée pour sortir la capsule de l'autoclave et acquérir une mesure de l'aimantation rémanente à saturation à l'aide d'un magnétomètre à SQUID (c).

Plusieurs signaux magnétiques ont été mesurés avant d'établir un protocole expérimental optimisé. L'aimantation à saturation (J_s) est le paramètre le plus facile à interpréter car il est directement relié à la quantité de magnétite. Cette mesure s'effectue pendant l'application d'un champ magnétique fort (de l'ordre de 1 Tesla). Elle nécessite l'utilisation d'un électroaimant et de tasser les poudres pour que les grains ne se désorientent pas pendant la mesure magnétique même lors de l'application du champ.

L'or des capsules est paramagnétique, ce qui induit un bruit lors de la mesure (la me-

sure de susceptibilité souffre du même problème). Du fait de la difficulté de préparation des échantillons et du bruit induit par l'utilisation d'or, le suivi d'autres paramètres a été envisagé. Dans un premier temps, l'aimantation rémanente naturelle (NRM) a été utilisée. La magnétite formée pendant les expériences s'aimante selon le champ ambiant qui dépend du champ magnétique terrestre et surtout du champ magnétique complexe associé à l'autoclave usinée dans un alliage de fer. La mesure en elle-même est simple car il suffit de mesurer l'aimantation de l'échantillon à l'aide d'un magnétomètre. Cependant, cette mesure comporte plusieurs inconvénients :

- il faut replacer l'échantillon dans la même position dans l'autoclave après la mesure pour que l'aimantation magnétique des grains formés après la mesure ne s'oppose pas à celle des grains formés précédemment
- les grains contenus dans les capsules ne doivent pas bouger pendant toute la durée de l'expérience pour éviter qu'ils n'aient une aimantation aléatoire
- le signal magnétique mesuré est très faible (deux ordres de grandeur au dessus du bruit de fond du magnétomètre pour une serpentisation complète de l'échantillon)

Le suivi magnétique par NRM a donc été abandonné au profit d'une mesure de l'aimantation rémanente à saturation (J_{rs}) qui est effectuée dans un magnétomètre supraconducteur très précis après avoir appliqué un champ magnétique à l'échantillon. Elle a donc lieu hors champ mais après avoir induit une aimantation rémanente forte qui annule l'aimantation naturelle. Le signal mesuré est élevé (quatre ordres de grandeur supérieur à celui mesuré avec la NRM) et ne dépend pas du champ magnétique lors de la formation des magnétites. De plus, des mesures sont effectuées après l'application d'un champ de plus en plus fort ce qui permet d'estimer la coercivité de l'échantillon. La production de magnétite qui a une faible coercivité peut ainsi être confirmée à chaque cycle de mesure. Cette mesure présente néanmoins l'inconvénient d'être indirecte puisque le rapport $\frac{J_{rs}}{J_s}$ dépend en partie de l'organisation des domaines magnétiques et donc de la taille des grains de magnétite. Ce rapport a été mesuré à la fin des expériences après avoir extrait et séché les poudres. Il a une valeur moyenne de 0,08 avec un écart-type de seulement 0,01, ce qui indique que les magnétites formées ont des textures et tailles comparables dans toutes les expériences malgré les différentes tailles de grains d'olivine et températures utilisées et les différents taux de réaction obtenus. Le rapport $\frac{J_{rs}}{J_s}$ à la fin de chaque expérience a donc été utilisé pour s'abstraire de la dépendance de J_{rs} avec la structure magnétique et, ainsi, avoir accès à la quantité de magnétite.

Les paramètres d'hystérésis de nos produits expérimentaux se distribuent sur la même tendance que les mesures ou les modélisations sur la magnétite pure (Fig. 2.2). Comparé aux péridotites naturelles qui ont un rapport $\frac{J_{rs}}{J_s}$ de $0,17 \pm 0,13$ et un rapport $\frac{H_{cr}}{H_c}$ de $2,1 \pm 0,7$, les grains de magnétite formés dans nos expériences ont un rapport $\frac{J_{rs}}{J_s}$ inférieur et plus constant ($0,8 \pm 0,1$) et un rapport $\frac{H_{cr}}{H_c}$ supérieur et plus variable ($3,3 \pm 1,2$) qui les placent à la limite PSD / MD et donc indiquent que la cohérence de leur structure en domaines magnétiques est plus étendue d'au moins un ordre de grandeur (1 à 10 μm au lieu de 0.1 à 1 μm dans les péridotites naturelles ; Fig. 2.2b). Cette différence est un avantage pour notre méthode magnétique car nos produits expérimentaux se situent sur la portion de la courbe $\frac{J_{rs}}{J_s}$ en fonction de $\frac{H_{cr}}{H_c}$ de la magnétite où le rapport $\frac{J_{rs}}{J_s}$ est le

2.2.1 Principe expérimental

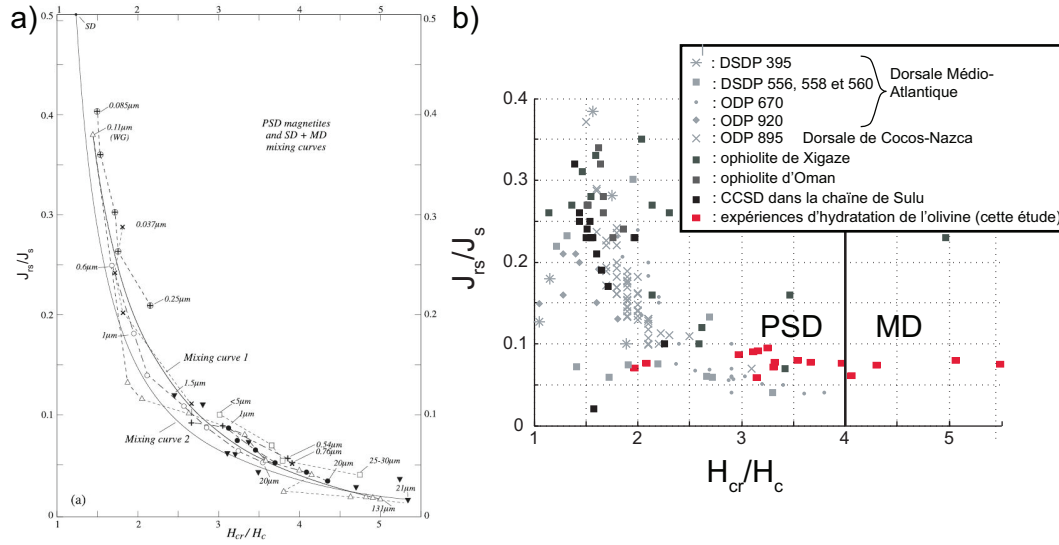


Figure 2.2 – Diagramme de Day (rapport $\frac{J_{rs}}{J_s}$ en fonction de $\frac{H_{cr}}{H_c}$) pour a) des mesures (figurés ponctuels avec ou sans les tailles de magnétite correspondantes) et des modélisations (deux courbes noires) sur de la magnétite (d'après Dunlop, 2002) et b) une compilation de données acquises sur nos produits expérimentaux et sur des péridotites serpentinisées au niveau de dorsales océaniques (Oufi et al., 2002), d'ophiolites (Horen, 1996) et d'un massif orogénique (Liu et al., 2010). Notez que les données de la compilation se situent approximativement sur la courbe théorique de Dunlop (2002) et que nos produits expérimentaux sont à la limite PSD / MD alors que les magnétites formées lors de la serpentinisation en milieu naturel sont quasiment exclusivement dans le champ PSD.

plus constant et donc le plus facilement utilisable pour déterminer la quantité de magnétite formée. La taille supérieure de la structure magnétique cohérente des magnétites formées dans nos expériences par rapport à celle reportée lors de la serpentinisation en milieu naturel n'est pas directement reliée à la taille des grains/agrégats de magnétite qui est de $0,8 \pm 0,3 \mu\text{m}$ dans nos expériences (Tab. 2.1 de l'article) et de $3 \pm 3 \mu\text{m}$ dans les péridotites abyssales (Oufi et al., 2002). Cette différence de microtexture résulte probablement d'une cristallisation automorphe de la magnétite dans nos expériences du fait de l'utilisation de poudres libres alors que, dans le cas naturel, cette cristallisation a lieu en milieu confiné.

La susceptibilité, les paramètres de coercivité et la texture des magnétites ont également été étudiés à la fin de ces expériences. Le principal résultat de cette étude concerne la structure de la magnétite. Les magnétites formées dans les expériences utilisant des poudres d'olivine avec des tailles de grains inférieures à $5 \mu\text{m}$ comportent moins de défauts cristallins et des paramètres magnétiques différents des magnétites formées avec des poudres ayant des tailles de grain plus importantes. Cela suggère des conditions de précipitation différentes dans ces deux types d'expériences (voir Chapitre 3 pour une interprétation).

2.2 Relation entre quantité de magnétite et cinétique / thermochimie de la réaction

2.2.1 Production de magnétite et cinétique de la réaction

Le taux de serpentinisation des expériences peut être déterminé à partir de la quantité d'eau contenue dans les minéraux hydratés. Celle-ci est mesurée en comparant la quantité initiale d'eau introduite à celle restant dans la capsule à la fin des expériences. La relation qu'il existe entre le taux de serpentinisation et la quantité d'eau incorporée dépend de la quantité de serpentine et de brucite formées qui sont elles-mêmes fonction de leur teneur en fer. Cependant, comme le rapport $\frac{Fe}{Fe + Mg}$ de ces minéraux n'excède pas les 10%, la répartition du fer n'a un impact qu'au second ordre sur la quantité d'eau incorporée (cet impact est considéré dans l'article) et le taux de serpentinisation peut donc être calculé simplement.

Des mesures sur des expériences avec des durées et des tailles de grains différentes à 300 °C et à 500 bars montrent que la quantité de magnétite varie linéairement avec le taux de serpentinisation. Cette variation linéaire est fondamentale pour la suite de ce travail car elle permet d'accéder directement au taux de serpentinisation à partir de la quantité de magnétite.

2.2.2 Production de magnétite et distribution du fer dans les minéraux

Connaissant la quantité de magnétite et le taux de serpentinisation, les seules inconnues restantes sont la quantité de fer incorporée dans la brucite et la serpentine ainsi que le degré d'oxydation du fer dans la serpentine. L'hypothèse d'une incorporation de fer nulle dans la serpentine et la brucite n'est pas compatible avec les résultats de nos expériences si bien que des modèles thermodynamiques plus complexes ont été envisagés.

Généralités sur les différents types de modèles thermodynamiques

Pour une composition, une pression et une température données, l'assemblage des phases à l'équilibre peut être défini comme celui :

- ayant la plus faible enthalpie libre (G) possible
- respectant les équilibres d'un système de réactions chimiques indépendantes définissant l'assemblage minéralogique

Ces deux formulations sont à l'origine des deux types de modèles thermodynamiques par **minimisation d'enthalpie libre** et par **résolution de systèmes d'équations chimiques**. Ces deux visions sont théoriquement équivalentes et utilisent les mêmes données. En effet, l'enthalpie libre de l'assemblage à une pression (P) et une température (T) fixées dépend de l'enthalpie libre de ses phases ($\Delta G_{i,T}^P$) comme suit :

2.2.2 Relation entre quantité de magnétite et cinétique / thermochimie de la réaction

$$\Delta G_{a,T}^P = \sum_i x_i \Delta G_{i,T}^P \quad (2.1)$$

où x_i est la proportion de la phase i .

L'enthalpie libre d'une réaction ($\Delta_r G_T^P$) dépend également des enthalpies libres de ses réactifs et produits (qui sont une partie des phases définissant l'assemblage) comme suit :

$$\Delta_r G_T^P = \sum_k \nu_k \Delta G_{k,T}^P \quad (2.2)$$

où ν_k est le coefficient stœchiométrique des phases k .

Or, la constante de la réaction (K) est fonction de son enthalpie libre de réaction :

$$K_T^P = \exp \frac{-\Delta_r G_T^P}{RT} \quad (2.3)$$

où R est la constante des gaz parfaits.

L'enthalpie libre et les constantes de réaction de l'assemblage sont donc dérivées des enthalpies libres des phases et permettent d'accéder à l'assemblage à l'équilibre de la même façon.

La minimisation d'enthalpie libre a l'avantage de pouvoir tester un grand nombre de phases solides et de voir parmi celles-ci lesquelles sont les plus stables. La Fig. 2.3 présente un résultat d'un programme de minimisation simple mis au point pendant cette thèse pour la serpentinisation de la forstérite. Ce programme considère en entrée une composition chimique du système et un champ pression-température pour lequel le calcul doit être réalisé. Les enthalpies libres de formation des minéraux susceptibles de se former sont ensuite calculées en chaque point de l'espace pression-température considéré. Puis, l'enthalpie libre du système est calculée pour toutes les combinaisons linéaires possibles d'assemblages minéralogiques respectant la composition chimique imposée. Finalement, l'assemblage stable est celui pour lequel l'enthalpie libre est la plus faible. Cette détermination de la composition minéralogique est aussi possible avec les équilibres réactionnels mais il ne faut alors pas tester toutes les phases possibles mais tous les équilibres réactionnels possibles (qui sont plus nombreux). La résolution numérique de ce type de problème est donc plus complexe avec les équilibres réactionnels. C'est pourquoi les diagrammes de stabilité des phases en fonction de la pression et de la température (pseudosections) sont généralement générés par minimisation d'énergie.

Par contre, la minimisation d'enthalpie libre considère de la même manière toutes les phases (solides et fluides) alors que celles-ci ont des enthalpies très différentes. Par exemple, l'enthalpie libre de l'eau est de -230 kJ / mol et celle du chrysotile est de -4000 kJ / mol à 25 °C et 1 bar (Holland et Powell, 1998). Ainsi, le chrysotile contribue 20 fois

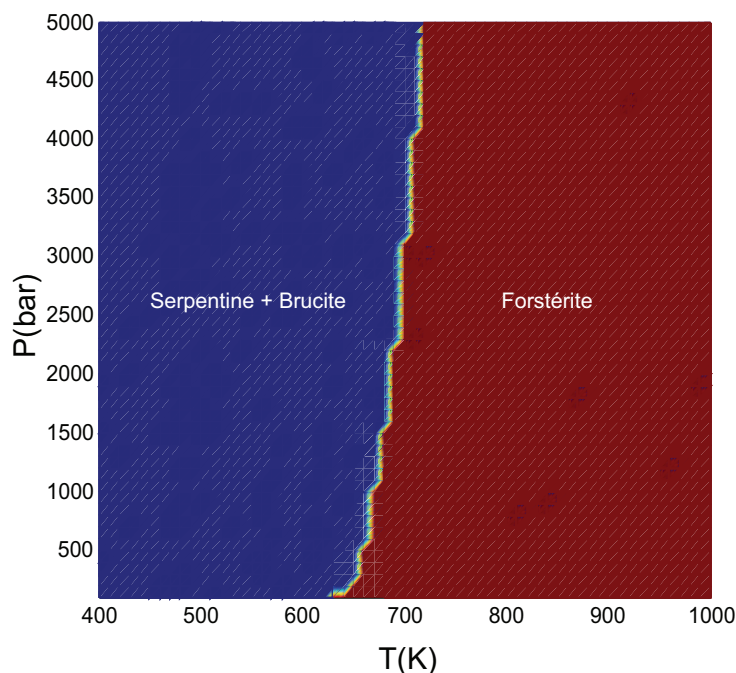


Figure 2.3 – Exemple de résultat d’une minimisation d’énergie pour une composition initiale de forstérite. Le programme pour déterminer les différentes phases stables a été réalisé durant cette thèse. Les données thermodynamiques des phases sont tirées de Holland et Powell (1998).

plus à l’enthalpie libre de l’assemblage que l’eau, ce qui fait de la minimisation d’énergie une technique plus sensible aux composés solides ayant une enthalpie libre élevée qu’aux composés fluides ou en solution. La détermination des activités des espèces en solution ou de la f_{O_2} avec la minimisation d’énergie est ainsi soumise à de grandes incertitudes. Une démarche à posteriori est donc utilisée par les auteurs pour calculer à partir de la composition élémentaire du fluide, déterminée avec la minimisation d’énergie, les activités des phases dans le fluide avec des équilibres chimiques (Connolly et Cesare, 1993 ; Connolly, 1995). La modélisation par résolution de systèmes d’équations chimiques utilise les constantes des réactions qui dépendent des activités des composés et ne nécessite donc pas de calculer à posteriori la composition des phases fluides.

Modèle thermodynamique utilisé

Le modèle thermodynamique développé ici utilise la base de données de Johnson et al. (1992) complétées par des phases issues de McCollom et al. (2009) et Klein et al. (2010). Il consiste à résoudre un système d’équations détaillé dans l’annexe de l’article (paragraphe 2.3.6). Ce modèle ne prédit les données taux de serpentinisation / quantité de magnétite que si l’activité en hydrogène y est fixée. Or, dans le cas de la présence d’une phase aqueuse uniquement, la production d’hydrogène par la réaction devrait être associée à une augmentation progressive de sa concentration et donc de son activité.

2.2.2 Relation entre quantité de magnétite et cinétique / thermochimie de la réaction

Pour expliquer cette activité en hydrogène fixe, il faut donc invoquer la présence d'une phase gazeuse formée à partir de la saturation de la phase aqueuse. Pour qu'une phase gazeuse soit présente dans nos expériences, il faut que les capsules soient imperméables à l'hydrogène. L'extrapolation d'une loi déterminée par Chou (1986) suggère que l'or est imperméable à l'hydrogène dans les conditions de nos expériences (cette hypothèse est étayée par des mesures spécifiques dans le Chapitre 5). De plus, des mesures par chromatographie en phase gazeuse complémentaires montrent que de l'hydrogène est bien conservé dans ces expériences (Fig. 2.4).

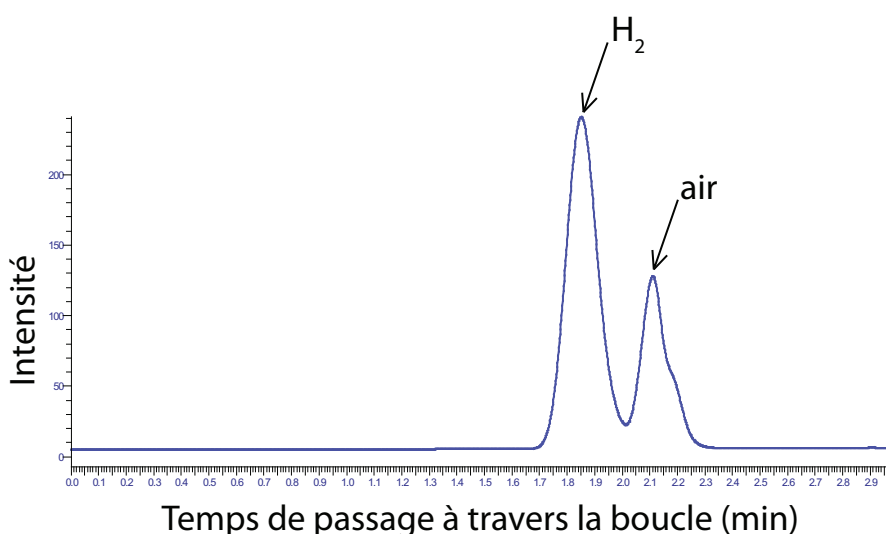


Figure 2.4 – Mesure par chromatographie en phase gazeuse de la composition du gaz formé lors de l'hydratation de l'olivine de San Carlos avec une taille de grain initiale comprise entre 5 et 15 μm à 300 °C/ 500 bars après 85 jours. Notez la présence d'hydrogène dans la capsule malgré la durée de l'expérience.

Pour tester le résultat du modèle thermodynamique, la teneur en fer a été analysée dans la brucite et la serpentine (Fig. 2.5). Malgré la grande incertitude sur ces mesures liée à des minéraux de petite taille, ces données sont compatibles avec le modèle thermodynamique. Ce modèle permet en outre de calculer la contribution de la serpentine ferrique à la production d'hydrogène. Cette contribution est de l'ordre de 10 % à 300 °C et 500 bars.

2.2.2 Relation entre quantité de magnétite et cinétique / thermochimie de la réaction

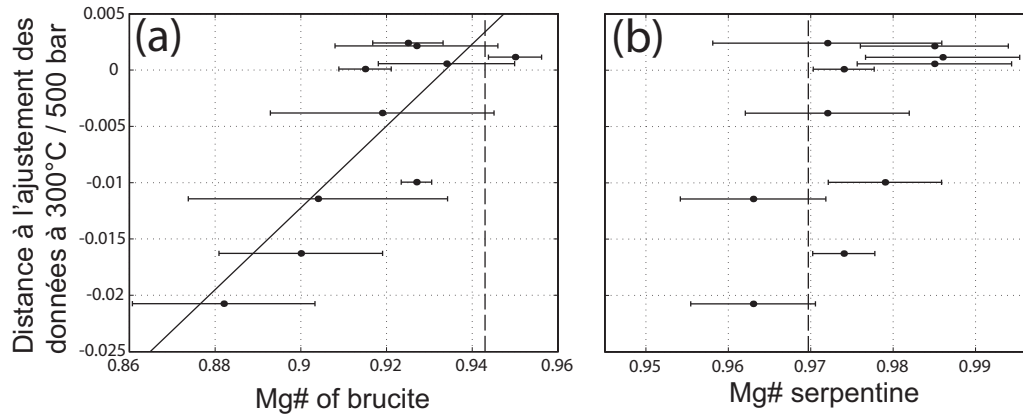


Figure 2.5 – Comparaison entre les $Mg\# (= \frac{Mg}{Mg+Fe})$ déterminés à l'aide du modèle thermodynamique (ligne pointillée) et mesurés par EDS pour la brucite et la serpentine. L'axe des ordonnées correspond à l'écart à l'ajustement des données taux de serpentinisation / quantité de magnétite à 300°C et 500 bars. Lorsque les expériences s'écartent de cet ajustement, elles comportent moins de magnétite. Les $Mg\#$ de ces expériences sont également plus faibles indiquant une plus grande incorporation du fer dans la serpentine et la brucite.

2.3 Article : Serpentinization of oceanic peridotites : 1. A high-sensitivity method to monitor magnetite production in hydrothermal experiments

Benjamin Malvoisin^{1, 2}, Julie Carlut^{4, 3} and Fabrice Brunet^{1, 2}
Publié à *Journal of Geophysical Research* en Janvier 2012.

Abstract

A new method using the magnetic properties of magnetite, Fe_3O_4 , was developed to monitor experimental serpentinization. The saturation remanent magnetization signal (J_{rs}) was measured during the course of experiments designed to react San Carlos olivine, $(\text{Mg}_{0.91}, \text{Fe}_{0.09})_2\text{SiO}_4$, with water at 250 to 350 °C and 500 bars. At the end of the experiments, the ratio with saturation magnetization (J_{rs}/J_s ratio) allowed to convert each successive J_{rs} measurement into an in situ amount of magnetite produced by the serpentinization reaction. Water weight loss was also measured on the end product to determine the final degree of serpentinization. The application of this procedure to a series of experiments performed at 300 °C/500 bars for various run duration (9 to 514 days) and starting olivine grain size (1 to 150 μm) shows a linear relationship between magnetite production and reaction progress. This relationship can be safely transposed to other experimental conditions using thermochemical modeling and/or the Fe content of the product phases. We show that this high-sensitivity magnetic method is a powerful tool to precisely monitor serpentinization kinetics in Fe-bearing systems. It represents, in addition, a new indirect mean for monitoring the production of hydrogen which is bound to magnetite production rate.

2.3.1 Introduction

The formation of serpentine group minerals by hydration of ultramafic rocks occurs, extensively, in two main geological settings : (1) at slow spreading ridge where mantle-derived rocks are exposed tectonically on the seafloor to seawater alteration (Cannat et al., 1992 ; Cannat, 1993) and (2) at the mantle wedge in subduction zones (Hyndman and Peacock, 2003) by reaction with aqueous fluids released by the downgoing slab. This exothermic transformation of olivine and pyroxene into magnetite and mechanically weak serpentine-group minerals induces major changes in the thermal structure, the magnetic properties and the rheology of both oceanic lithosphere and mantle (Christensen, 1966 ; Fyfe, 1974 ; Toft et al., 1990 ; Krammer, 1990 ; Escartín et al., 1997, 2001 ; Oufi et al., 2002 ; Brocher et al., 2003 ; Emmanuel and Berkowitz, 2006 ; Delescluse and Chamot-Rooke, 2008). This reaction is a RedOx reaction involving oxidation of a part

1. Laboratoire de Géologie, Ecole Normale Supérieure, CNRS, Paris, France.

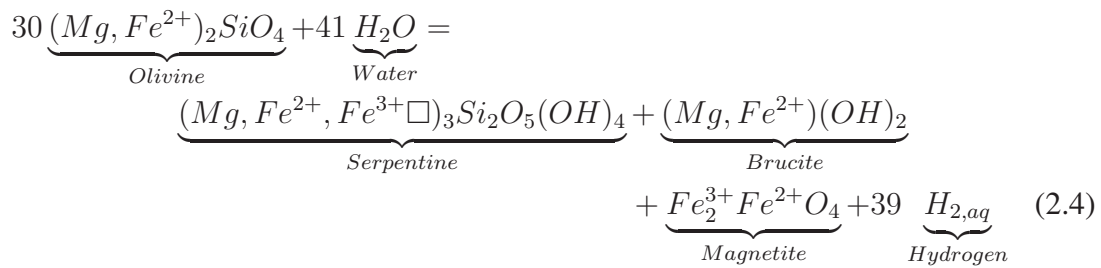
2. Maison des Géosciences, Université de Grenoble 1, ISTerre, CNRS, Grenoble, France.

3. Laboratoire de Géosciences Marines, Institut de Physique du Globe de Paris, CNRS, Paris, France.

2.2.3 Article : Serpentinization of oceanic peridotites : 1. A high-sensitivity method to monitor magnetite production in hydrothermal experiments

of the ferrous iron contained in the primary minerals coupled to the production of hydrogen by water reduction (Neal and Stanger, 1983 ; Abrajano et al., 1990 ; Charlou et al., 2002). Iron is incorporated both as ferrous and ferric iron in hydrous phases and magnetite (Moody, 1976 ; Evans, 2008 ; Marcaillou et al., 2011). However, in natural systems, the distribution of trivalent iron between reaction products is complex and varies nonlinearly with the reaction progress. In particular, a peak of magnetite production is observed when the reaction reaches 60% completion (Toft et al., 1990 ; Oufi et al., 2002 ; Bach et al., 2006). Experiments and modeling by Seyfried et al. (2007) and Klein et al. (2009) suggest, in addition, that magnetite is only produced at temperatures above approximately 200 °C and for a water to rock ratio below 50, trivalent iron being stored in serpentine otherwise. When magnetite is produced changes in magnetic properties of the rock are observed. While unreacted peridotites do not carry a significant magnetic signal, highly serpentinized peridotites carry a remanent magnetization because of their significant magnetite content (e.g., Toft et al., 1990 ; Oufi et al., 2002).

Several authors have experimentally investigated the olivine + H₂O or peridotite + H₂O systems (Martin and Fyfe, 1970 ; Moody, 1976 ; Berndt et al., 1996 ; Seyfried et al., 2007 ; Marcaillou et al., 2011), but while magnetite production during serpentinization in natural systems has been extensively studied (Bina and Henry, 1990 ; Toft et al., 1990 ; Nazarova, 1994 ; Oufi et al., 2002 ; Liu et al., 2010), production during experiments has not attracted much attention. Monitoring magnetite formation during serpentinization experiments can provide new constraints on the serpentinization process and, in particular, on its kinetics. We have developed a high-sensitivity magnetic method to precisely monitor (1) the formation of magnetite and, indirectly, (2) the serpentinization rate of olivine. This method is based on the quantification of the amount of magnetite produced during the reaction between iron-bearing olivine and aqueous fluid under geologically relevant pressures and temperatures according to the following reaction :



Methods to use the magnetic signal to monitor RedOx reactions have already been successfully applied to hydrothermal mineral systems (Cairanne et al., 2003). The saturation magnetization (Moody, 1976) and the susceptibility (Seyfried et al., 2007) were also used to estimate the final amount of magnetite produced in serpentinization experiments. Here, the magnetic approach is extended to monitor reaction progress in the experimental charge, by combining (1) saturation remanent magnetization (J_{rs}) data on encapsulated samples, (2) the determination of the amount of water consumed by the reaction (weight loss on residual water evaporation) and (3) thermochemical modeling

2.2.3 Article : Serpentinization of oceanic peridotites : 1. A high-sensitivity method to monitor magnetite production in hydrothermal experiments

of the iron distribution among the serpentinization reaction products, namely, serpentine, brucite and magnetite.

2.3.2 Experimental and analytical methods

Run Unit	Temperature °C	NaCl	Initial grain size (µm)	Duration hrs	S %	MFM mg	Jrs 10-6 A.m2	Jrs/Js	Hcr mT	Hc mT	Hcr/Hc	K SI	D µm	WMD µm	E	WE	Mg# (Br)	Mg# (Srp)
1	300		100-150	3500	<1**	0.2	1.38	0.0707	15.7	8	1.96	0.0014	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
2	300		50-63	12300	80	7.9	63.51	0.0874	33.4	11.67	2.862	0.0468	0.79	9.46	0.66	0.77	0.93 ± 0.02	0.98 ± 0.009
3	300	X	100-150	3400	<1**	0.2	1.71	0.0773	30.5	8.35	3.653	0.0013	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.	N.A.
5	300	X	0-38	1550	75	5	33.11	0.0721	33.1	10.05	3.294	0.0322	0.75	5.54	0.62	0.7	0.90 ± 0.02	0.97 ± 0.004
6	300		0-38	1260	5*	0.5	3.26	0.0758	55.1	10.06	5.477	0.0053	1.53	6.06	0.71	0.79	0.91 ± 0.02	0.97 ± 0.03
7	350		38-50	6220	1	0.2	1.05	0.0701	N.A.	11.4	N.A.	0.0016	1.3	2.45	0.65	0.68	N.A.	N.A.
8	350		38-50	2580	1	0.1	0.97	0.091	29.6	9.55	3.101	0.0008	0.92	1.65	0.73	0.8	N.A.	N.A.
10	300		38-50	6020	38	3.9	22.01	0.0619	38.5	9.52	4.044	0.0274	1.26	2.99	0.7	0.74	0.95 ± 0.01	0.98 ± 0.01
11	270		38-50	5960	32	3.3	17.71	0.0587	28.3	9.01	3.142	0.0203	1.04	3.37	0.7	0.77	0.93 ± 0.02	0.99 ± 0.01
12	250		38-50	5180	26	1	6.68	0.0765	18.4	8.84	2.081	0.0038	0.73	1.96	0.66	0.77	0.93 ± 0.04	0.98 ± 0.007
16	300		5-15	1800	30	3.4	23.81	0.0766	38	9.61	3.954	0.0202	0.55	5.27	0.67	0.72	0.92 ± 0.01	0.97 ± 0.01
17	300		5-15	215	8.5	0.7	5.18	0.0797	42.9	8.5	5.047	0.0052	0.57	2.23	0.66	0.67	N.A.	N.A.
20	300		5-15	1800	68	6.1	50.91	0.0914	35.7	11.36	3.143	0.039	0.78	4.92	0.65	0.72	0.93 ± 0.03	0.97 ± 0.01
21	300		5-15	600	18	1.8	12.21	0.0741	42.5	9.9	4.293	0.0097	0.8	2.57	0.63	0.61	0.92 ± 0.01	0.97 ± 0.03
22	300		5-15	1760	89	5.6	49.11	0.0951	39.7	12.27	3.236	0.0372	0.48	1.98	0.69	0.74	0.88 ± 0.02	0.96 ± 0.008
24	300		1-5	2390	91	9	66.11	0.0796	37	10.49	3.527	0.0707	0.34	2.65	0.73	0.75	0.92 ± 0.01	0.97 ± 0.004
25	270		5-15	1470	58	3.9	28.01	0.0778	34.5	10.44	3.305	0.0263	0.59	3.22	0.64	0.71	0.90 ± 0.03	0.96 ± 0.009
Antigorite																		
Lizardite																		
Chrysotile																		
Olivine SC							0.0004											

S, reaction progress determined from water weight loss; MFM, total mass of produced magnetite; Js, saturation magnetization; Jrs, saturation remanent magnetization; Hcr, remanent coercivity; Hc, intrinsic coercivity; K, susceptibility; D, mean diameter; WMD, D weighted by the surface mean diameter of magnetite; E, mean elongation ratio; WE, E weighted by the surface mean elongation ratio; Mg (Br) and Mg (Srp), Mg/(Mg + Fe) ratio in brucite and in serpentine, respectively (errors were determined by taking the highest and the lowest values of a set of 5 to 17 measurements depending on the run); N.D., not determined; N.A., not analyzed.

** Estimation from backscattered electron images for experiments for which water incorporation is too low to be accurately determined with weight loss measurement.

* Reaction progress determined with infrared spectroscopy.

TABLE 2.1 – Experimental Conditions, Magnetic Properties, and Morphological Parameters of Magnetite

Calibrated San Carlos olivine powders (Fo₉₁) with sizes ranging from 1 to 150 µm (dry sieving and/or Stokes' separation) were loaded in 2 to 3 cm length gold capsules (4.8 mm outer diameter and 4.4 mm inner diameter) together with deionized water (resistivity of 18 Ω.cm⁻¹) or with an aqueous solution containing 33 g/L of NaCl, in a fluid/olivine mass ratio of approximately 2 :5. The capsules, once filled, were welded shut and placed in a horizontal cold seal pressure vessel. The temperature of the experiments was between 250 °C and 350 °C and was measured with an external Ni-NiCr thermocouple and regulated to within 1 °C (see the work of Brunet and Chopin (1995) for experimental details). A pressure of 500 bars was achieved in all experiments by pumping argon into the vessel. Overall, seventeen experiments were carried out (see Table 2.1 for parameters and results for each experiment).

The serpentinization of Fe-bearing olivine is accompanied by the formation of magnetite, Fe₃O₄ (see, e.g., Moody, 1976 ; Evans, 2008) which is ferrimagnetic and therefore can be monitored magnetically. Prior to each magnetic measurement, the sample capsule was quenched by cooling the vessel with a compressed air stream. Quench-measurement-loading cycles were repeated from every 2 days to every month depending on the kinetics of the reaction. Magnetic measurements were performed on the sample without opening the capsule (i.e., no fluid release). We collected isothermal remanent

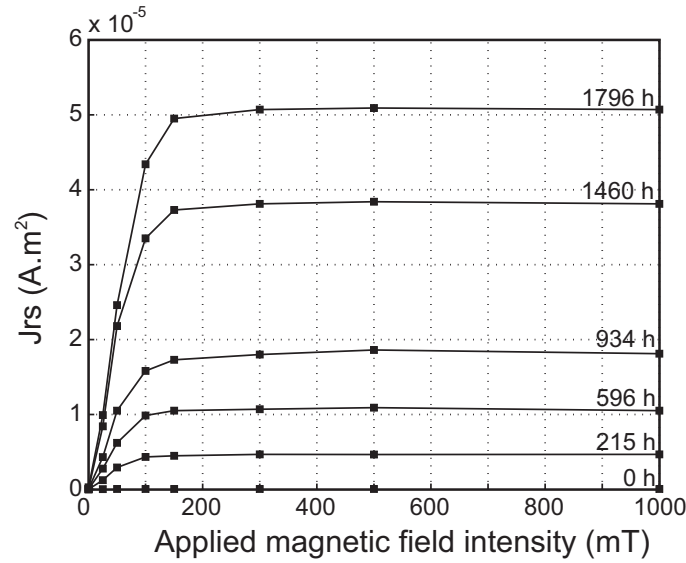


Figure 2.6 – Isothermal remanent magnetization (IRM) acquisition curves on Run 20 ($S = 68\%$) quenched at different time (from 0 to 1796 h). Note the increasing saturation remanent magnetization (J_{rs}) as time increases and the low coercivity of the produced magnetic phase.

magnetization (IRM) curves by applying a magnetic field of 25, 50, 100, 150, 300, 500 and 1000 mT to the encapsulated sample and by measuring its remanent magnetization (J_{rs}) after each application (Fig. 2.6). Two crosschecked cryogenic magnetometers (2G) were used at IPG (Paris) and ENS (Paris), respectively. In order to evaluate the noise signal, IRM was first measured on an empty gold capsule and on a gold capsule containing the starting olivine powder. The IRM was found to respectively reach 7.10^{-4} and 3.10^{-2} % of the maximum J_{rs} measured in all the experiments. At the end of the serpentinization runs, which lasted from 9 days up to 514 days, a final magnetic measurement was performed before each capsule was opened and maintained at 110°C until all the remaining water was evaporated. The difference between the initial amount of water introduced in the capsule and the amount of residual water (given by the weight loss measurement) was assumed to correspond to the incorporation of water into the hydrous phase products (serpentine and brucite). The relationship between the proportion of hydrous phases (serpentine and brucite) and the serpentinization reaction progress depends, in particular, on the amount of iron incorporated into these products. The equilibrium iron distribution between serpentine, brucite and magnetite was calculated using the thermodynamic database of Klein et al. (2009) and the procedure described in the Appendix. Finally, the reacted powder was recovered and, the magnetic susceptibility and the hysteresis parameters were determined for each sample with a KLY-3 and a translation magnetometer at ENS (Paris) and IPGP (Saint Maur), respectively. Samples were further characterized using a field emission scanning electron microscope (FE-SEM, Zeiss SigmaTM) equipped with a 50 mm² EDS detector (X-MaxTM from Oxford Instrument), powder X-ray diffraction (Rigaku ultraX18HFCE in Bragg-Brentano geometry) and IR spectroscopy (Bruker Hyperion 3000 with a MCT detector at 4 cm^{-1}) in transmission mode.

For a quantification of hydrous phase proportions, infrared spectra were normalized to the area of their Si-O peak and the area of their O-H peak was compared to one of the most reacted samples (reaction progress of 80 % as estimated using water weight loss) to estimate a reaction progress relative to this reference sample. Part of the run product was embedded in epoxy, cut and polished for further FE-SEM characterization. In particular, the morphology of the magnetite grains was quantified by processing backscattered electron (BSE) images using the Matlab software. Images were binarized using the high brightness of magnetite in BSE mode with pixel sizes ranging from $0.15 \times 0.15 \text{ mm}^2$ to $0.3 \times 0.3 \text{ mm}^2$. The morphology of magnetite grains was defined by an elongation parameter, b/a , which was obtained by fitting the grain to an ellipse (**a** : long semiaxis and **b** : short semiaxis). The size and the surface area of the grain sections were measured to obtain a mean diameter and a weighted mean diameter (WMD) for each experiment. The WMD represents the average apparent diameter weighted by the contribution of each grain to the total magnetite volume (i.e., to the magnetic signal) :

$$WMD = \frac{\sum_i (d_j \cdot s_j)}{\sum_i s_j} \quad (2.5)$$

where d_j and s_j are, respectively, the diameter and the surface of the given grain section (Tab. 2.1). $\sum_i s_j$ and $\frac{s_j}{\sum_i s_j}$ represent the whole magnetite volume and the contribution of each grain to this volume, respectively. The same formalism was used to calculate a weighted mean elongation (WE).

2.3.3 Results

Evolution of the Magnetic Signal

IRM is found to increase for all samples when the reaction proceeds (Fig. 2.6). This is an indication that a magnetic mineral is created in the course of the hydrothermal experiments. In addition, this magnetic mineral is of low coercivity since the samples are saturated by 300 mT (Fig. 2.6). There is no evolution of the shape of the IRM curve with the duration of the serpentinization experiments, only an increase in the intensity of the measured J_{rs} is observed.

Nature and Morphology of the Iron Oxide

Powder X-ray diffraction and FE-SEM inspection allowed the identification of serpentine, brucite and iron oxide which all coexist with residual olivine, in the run products. The serpentine polymorph present was identified with micro-Raman spectroscopy as being predominantly lizardite. An ambiguity remained however on the exact nature of the iron oxide(s), magnetite and/or maghemite, the presence of both of which being compatible with the low coercivity observed on the IRM curve (Fig. 2.6). In order to lift this ambiguity, we measured the thermomagnetic curve (collected in a nitrogen atmosphere, Fig. 2.7) for a highly reacted sample (Run 2 ; S = 80 % ; Tab. 2.1). This curve is mostly

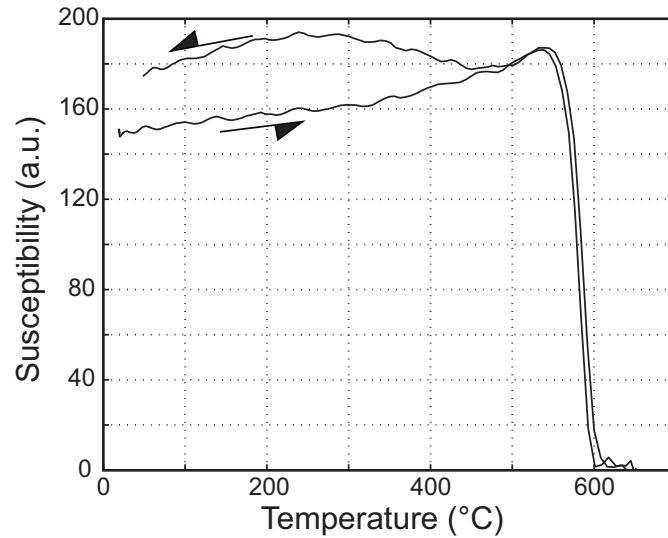


Figure 2.7 – Thermomagnetic curve for Run 2. Heating and cooling stages are indicated with arrows. This curve indicates magnetite as magnetic signal carrier with a Curie temperature of 592 °C. Upon cooling, another magnetic phase, which probably formed during heating, contributes to the signal from 450 °C and below.

reversible and provides a Curie temperature of 592 °C (obtained using the differential method proposed by Tauxe, 1998). These two features are typical for pure magnetite and allow unambiguous identification of the iron oxide as magnetite. The cooling curve shows the subtle contribution, starting at approximately 450 °C, of a secondary phase which was produced upon heating ; a likely explanation is that this phase could be a Mg-substituted magnetite formed from brucite and/or serpentine thermal decomposition.

Electron microscope observations show that isolated magnetite grains (around 1 μm across) are found in all experiments. In addition, experiments with the smallest starting olivine grains (1-5 μm and 0-38 μm) produced homogeneous subhedral magnetite with sizes in the order of 5 μm (Fig. 2.8a and 2.8b) whereas larger olivine grain sizes (more than 5 μm) produced magnetite aggregates or sieve-textured grains, some of them up to 20 μm across (Fig. 2.8c and 2.8d).

For each experiment, BSE image analysis on polished sections indicates a mean apparent magnetite diameter (D) of $0.8 \pm 0.5 \mu\text{m}$ for grains (or aggregates) with size above 300 nm, i.e., close to the SEM resolution (D , Tab. 2.1). The WMD was retrieved (see experimental and analytical methods). WMD ranges from 1.65 μm (Run 8) to 9.5 μm (Run 2) falling within the range of pseudo-single-domain (PSD) to multidomain (MD) magnetite grain sizes (Day et al., 1977 ; Dunlop, 1981). With mean elongations ranging from 0.62 to 0.73, magnetite grains do not show a strong shape anisotropy (Table 2.1) able to influence the magnetic signal (Ozdemir and Dunlop, 1992). When it is weighted to the volume contribution of each grain, elongation is systematically higher (0.67 to 0.77) ; large grains are thus less elongated than small grains as shown by SEM observation. Apart from the difference in texture, there is no clear relationship between morphological parameters of magnetite, including crystal size, and any experimental parameters

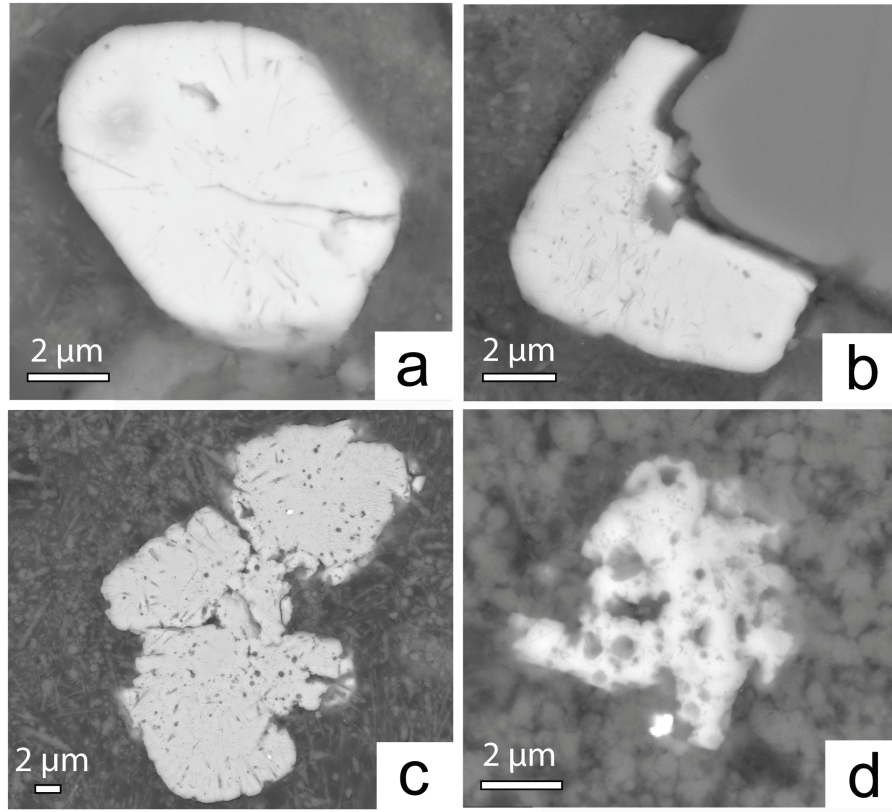


Figure 2.8 – Backscattered electron images of magnetite grains from (a and b) Run 6 and (c and d) Run 2. Note the differences of morphology with homogeneous grains (a and b) and aggregates of grains or porous-like grains (c and d). The bright spot on d is an Fe-Ni alloy only observed in this experiment (reaction product or contamination?).

(reaction progress, duration, initial olivine grain size, etc.).

Hysteresis parameters and texture observation of the produced magnetite

Hysteresis parameters were acquired to determine the amount of magnetite in each sample using the saturation magnetization and to characterize the domain structure of the produced magnetite. Calibration between J_s and amount of magnetite was investigated by measuring J_s of powder mixtures containing olivine (synthetic forsterite) with 1, 3, 6 and 10 wt.% of synthetic magnetite (M-10T from Rana Gruber (Norway)). A correlation factor of 0.999 and a proportionality factor of 92 A.m²/kg were obtained between J_s and the nominal weight of magnetite in excellent agreement with previous studies (O'Reilly, 1984).

Typical hysteresis diagrams acquired on end products are shown on Fig. 2.9. J_{rs}/J_s ratio (0.059-0.095) and H_{cr}/H_c ratio (2.0-5.5) are both indicative of magnetite grains with a domain structure lying at the boundary between PSD and MD (Stoner and Wohlfarth, 1948 ; Rahman et al., 1973 ; Day et al., 1977 ; Dunlop, 1981 ; Dunlop, 2002). These results are in agreement with the SEM observations. The dependence of J_{rs}/J_s and H_c

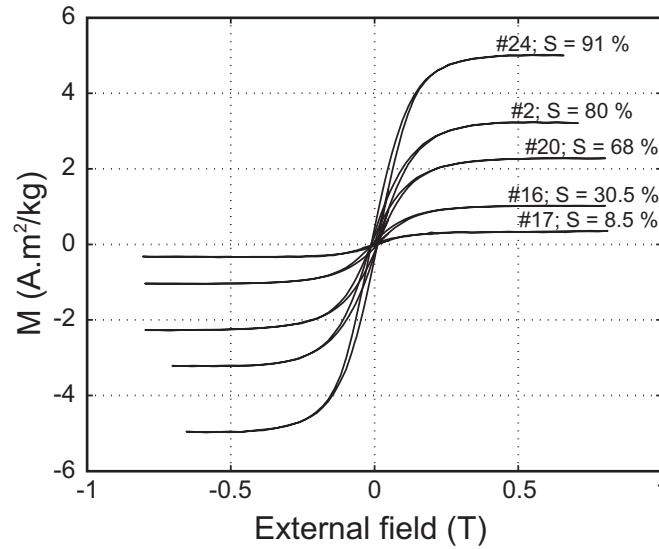


Figure 2.9 – Hysteresis loops of run products obtained at 300 °C/500 bars. Both J_s (saturation of the hysteresis) and J_{rs} (at the intersection between hysteresis loops and y axis, not shown) increase with the extent of serpentinization (S).

on mean magnetite grain size (calculated using the WMD), of J_s on susceptibility and of susceptibility on H_{cr}/H_c (Fig. 2.10) shows that magnetite in our samples is, in general, closer to crushed grains (CG), i.e., with induced « crystal defects » (Day et al., 1977), rather than to precipitated grains (PG) (Heider et al., 1987, 1996). The presence of crystal defects in magnetites produced in our experiments may be linked to the sieve texture of most of the grains observed by SEM (Fig. 2.8).

A deeper look at the results reveals that two runs with the smallest initial grain size (Run 6 (0-38 μm) and Run 24 (1-5 μm)) present slightly distinct magnetic parameters. As observed for natural peridotites (Oufi et al., 2002), the magnetic data are characterized by a constant K/J_s ratio (Fig. 2.10c). However, Run 6 and Run 24 have a distinct K/J_s ratio which is higher than that of the other experiments. In addition, the plot of susceptibility (K) as a function of H_{cr}/H_c (Fig. 2.10d) shows again a distinct behavior for Run 6 and Run 24 which display the highest K and high H_{cr}/H_c ratios. Since the susceptibility measured on CG (as low as 1.5 S.I. (Day et al., 1977)) is lower than that measured on PG (3.1 ± 0.4 S.I. (Heider et al., 1996), Fig. 2.10d), magnetites in Run 6 and Run 24 are the closest to PG. BSE images (Fig. 2.8) of these two later samples showed that magnetite grains are mostly subhedral with little to no sieve texture, in contrast with magnetite grains produced in the other experiments. Hu et al. (2010) have shown that the habitus of precipitated magnetite depends on supersaturation level ; at high degree of supersaturation, octahedral morphology is obtained whereas, at low degree of supersaturation, sheet-like crystals are formed. This may indicate that a relatively high level of magnetite supersaturation was achieved for the smaller initial olivine grain size ($< 5 \mu\text{m}$) because of faster dissolution.

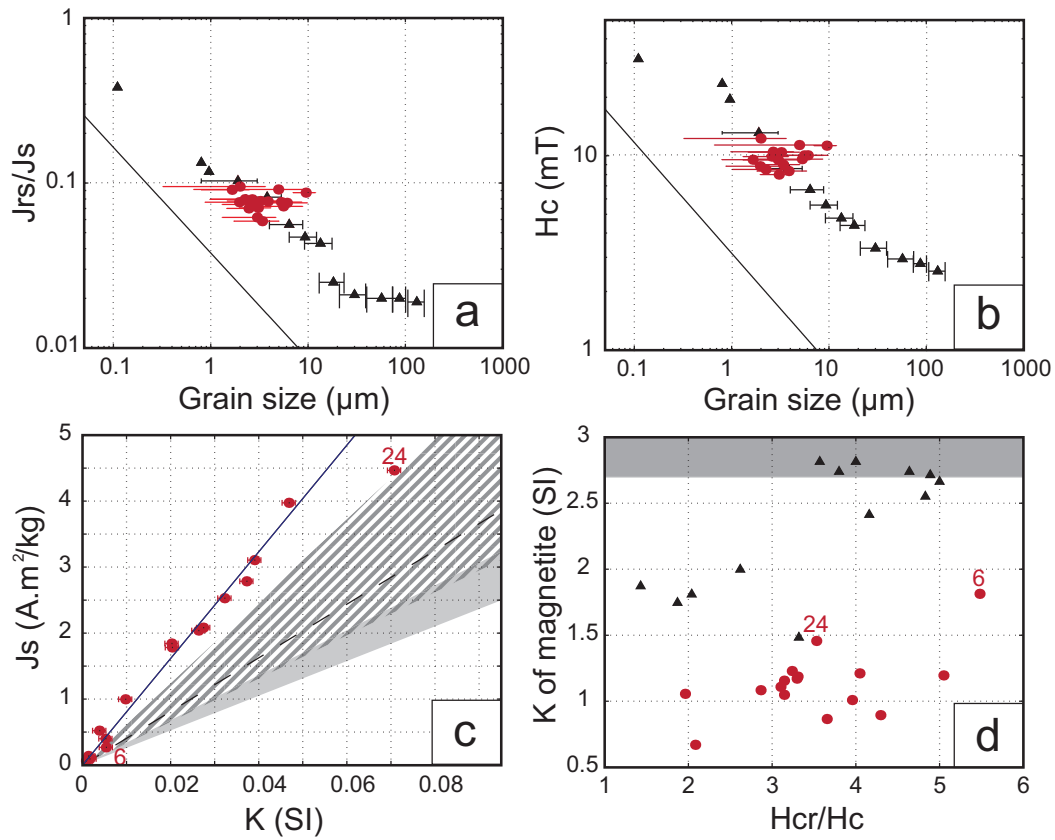


Figure 2.10 – Comparison between the magnetic properties of the magnetite grains from our experiments and (red closed circle) with those of precipitated magnetite (straight line in a and b and grey region in c and d (Heider et al., 1987, 1996)) and of crushed magnetite (triangles in a, b, and d and hatched region in c (Day et al., 1977)). (a) Comparison of J_{rs}/J_s ratio as a function of grain size. (b) Comparison of H_c as a function of grain size. Note the good agreement between properties measured here and those of crushed grains. (c) J_s as a function of K . The plain draw line corresponds to a fit to our experiments whereas the dashed line is the same fit obtained for abyssal peridotites (Oufi et al., 2002). (d) K of magnetite as a function of the H_{cr}/H_c ratio. K of magnetite is calculated by removing the bulk effect due to the mixing with serpentine and brucite which are considered to have little effect on the susceptibility as suggested by measurements on natural chrysotile, antigorite and lizardite (Tab. 2.1).

2.3.4 Discussion

From the remanent saturation magnetization to the amount of magnetite

Hysteresis parameters could not be measured on the encapsulated quenched samples for technical reasons (improper size of the gold capsule and lack of cohesion of the olivine grains in the capsule). They were thus only measured, for each experiment, after the sample powder was extracted from the capsule.

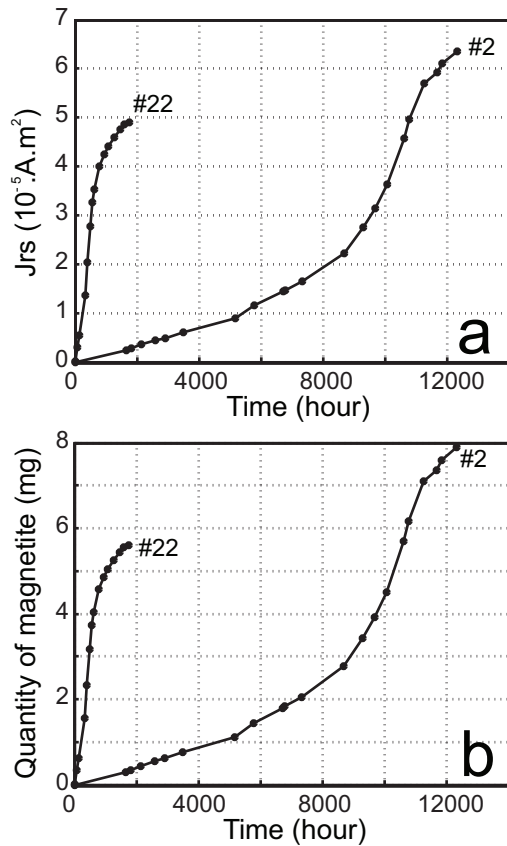


Figure 2.11 – (a) J_{rs} as a function of time for Run 22 and Run 2 (300 °C/500 bars) with an initial olivine grain size of 5-15 μm and 50-63 μm , respectively. (b) Same as a but plotting the derivation of the amount of magnetite produced using J_{rs}/J_s measurements.

the cryogenic magnetometer is of 10^{-11} A.m^2 , the magnetite detection threshold will be limited by the noise level of the experiment, i.e., in the present case, the magnetic signal of the unreacted gold capsule loaded with olivine (5.10^{-8} A.m^2). Converting this signal into a molar percentage yields a very low detection limit of 30 ppm of magnetite allowing accurate estimate even for low reaction progress. As an illustration, Fig. 2.11b shows how the amount of magnetite produced, at 300 °C/500 bars, when plotted as a function of time, displays a well define sigmoid curve.

From amount of magnetite to reaction progress

The link between amount of magnetite and progress of the olivine serpentinization reaction was investigated through a batch of ten experiments (referred to as Batch300 in the following) run under identical conditions (300 °C/500 bars, deionized water) but with different initial grain sizes and quenched at different time. Reaction progress was estimated from the amount of water incorporated in reacting phases quantified in two ways, using water weight loss upon evaporation, and through the amount of produced

Instead, we measured J_{rs} , the remanent saturation magnetization, which is also related to the magnetite content (Fig. 2.11a). However, J_{rs} is also sensitive to the magnetite size distribution. In particular, the smallest grains in the superparamagnetic state, with sizes on the order of 10 nm or less, have a low relaxation time, typically less than a few tens of seconds (Néel, 1953) and thus cannot be detected by this approach. Consequently, J_{rs}/J_s ratio derived from hysteresis loops, collected at the end of each experiment, were used in order to convert J_{rs} into J_s . J_{rs}/J_s ratios were found to be very homogenous : more than half of the samples have J_{rs}/J_s values comprised between 0.07 and 0.08, the whole range being comprised between 0.059 (Run 11) and 0.095 (Run 22). In addition, the J_{rs}/J_s ratio is found to be independent of the duration of the experiments and thus, independent of reaction progress. The J_{rs}/J_s ratio determined at the end of each experiment can thus be used to safely convert each time-resolved J_{rs} measurement into a J_s value in order to derive time-resolved magnetite contents. However, the accuracy of the magnetite content estimate depends on resolution limits of the magnetic signal. Since the sensitivity of the

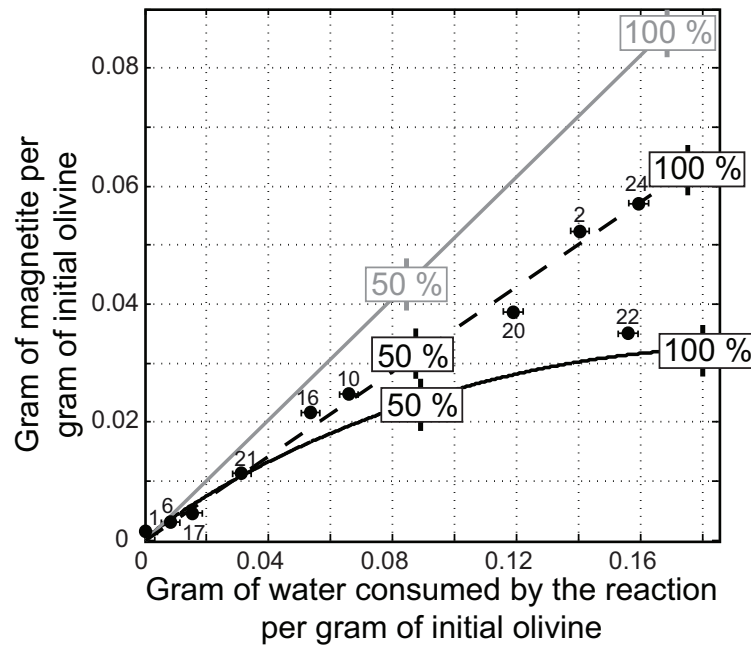
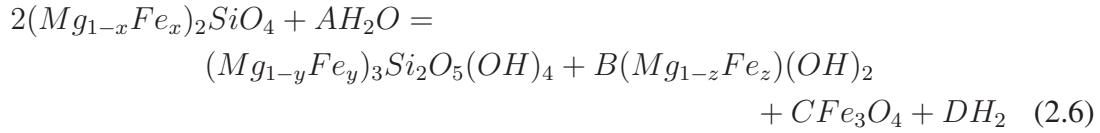


Figure 2.12 – Mass of magnetite produced at 300 °C/500 bars (deionized water) as a function of the mass of water incorporated in the hydrous minerals. Each data point is labeled with the corresponding run number. Simulation results are also represented : Model 1 (gray line), Model 2 (black line,) and Model 3 (dashed line).

hydrous phases (brucite and lizardite) as determined using infrared spectroscopy. Both measurements were found to be in good agreement with a correlation factor of 0.98. Infrared spectroscopy is very sensitive to the presence of serpentine with an O-H peak observed for experiments having reacted to less than 1%. Because of weighing uncertainty, the accuracy on reaction progress inferred from water weight loss is estimated to approximately $\pm 2\%$. Repeated measurements performed on the same powder showed that the precision of the spectroscopic data varies from approximately $\pm 5\%$ to approximately $\pm 40\%$ for reaction progresses of 25% and 70%, respectively. Consequently, the weight loss technique was preferred regarding the range of reaction extent investigated here, even though the relationship between water weight loss and reaction progress is not as straightforward as with IR spectroscopy (see below).

In Fig. 2.12, the amount of magnetite calculated from J_s for each experiment is compared with the amount of water incorporated in the hydrous phases as derived from weight loss data. This comparison mostly shows a linear trend with the exception of one outlier point (Run 22). As already emphasized, the relationship between weight loss and reaction progress depends on the partitioning of iron between the reaction products. Indeed, ignoring the possible presence of Fe³⁺ in serpentine (Evans, 2008), the serpentinization of Fe-bearing olivine can be written as follows :



with $B = (1 - 4x + 3y)/(1 - z)$; $C = (4x - 3y - Bz)/3$; $A = 1 + 2B + 4C$ and $D = A - 2 - B$. It can be seen from equation (2.6) that the water consumed by the reaction (and the hydrogen production rate), according to the A coefficient, is a function of the initial iron content in olivine as well as of the iron content in both brucite and serpentine.

The end-member case (Model 1) where all the iron would be hosted by magnetite (i.e., $y = z = 0$ in equation (2.6)) is also plotted in Fig. 2.12. It can be seen that the magnetite - reaction progress relationship determined experimentally significantly departs from this end-member case (Model 1) because of the presence of iron in brucite and/or lizardite. This observation prompted to a more sophisticated approach of the partition of iron between the products through thermochemical modeling (Model 2, Fig. 2.12).

The modal and chemical compositions of the run products were computed following the approach and the selected data detailed in Appendix 2.3.6, at 300 °C/500 bars. Possible incorporation of trivalent iron in serpentine was considered in this calculation. Reaction progress was simulated by stepwise changes of the reactant/water mass ratio from 0 (0% reaction) to 0.367 (100% reaction). At each step, the system becomes more reduced (i.e., higher H_2 activity) because of an increasing amount of produced magnetite, see relation (2.6). Therefore, the distribution of iron between brucite, serpentine and magnetite changes as a function of reaction progress (Fig. 2.12, Model 2). As shown on Fig. 2.12, Model 2 does not reproduce the linear relationship between magnetite production and reaction extent inferred from weight loss data. It appears that the best fit to the experimental data is obtained for a constant H_2 concentration set to approximately 0.13 mol/L (Fig. 2.12, Model 3). The concentration in hydrogen of Model 3 was then used to derive the coefficient which relates serpentinization reaction progress and water incorporation in lizardite and brucite (or total water weight loss) for experiments run at temperatures different from 300 °C (Fig. 2.12). Overall, at the end of each experiment, the coefficient which relates reaction progress and magnetite content is established by (1) measuring the water weight loss, (2) by knowing the total amount of produced magnetite (J_s) and (3) by retrieving the factor between water weight loss and reaction progress using Model 3. If reaction progress is retrieved with either Model 1 or Model 2 (the two end-member cases, Fig. 2.13a), maximum differences by only 6% in the reaction progress estimate at the end of the experiment are reached (at 100% of reaction).

In addition, the iron content of brucite and serpentine has been measured using EDS (Tab. 2.1). Mg/(Mg + Fe) ratios of 0.93 ± 0.02 and 0.98 ± 0.02 for brucite and serpentine, respectively, were obtained; this is fully consistent with the values calculated with Model 3, i.e., 0.94 and 0.97, respectively, giving confidence in our thermochemical model.

Finally, in order to further investigate the link between magnetic parameters and the serpentinization reaction progress (S), J_{rs} , J_s and K values obtained for Batch300 are plotted as a function of S (Fig. 2.13b and 2.13c). K and both J_s and J_{rs} appear to be

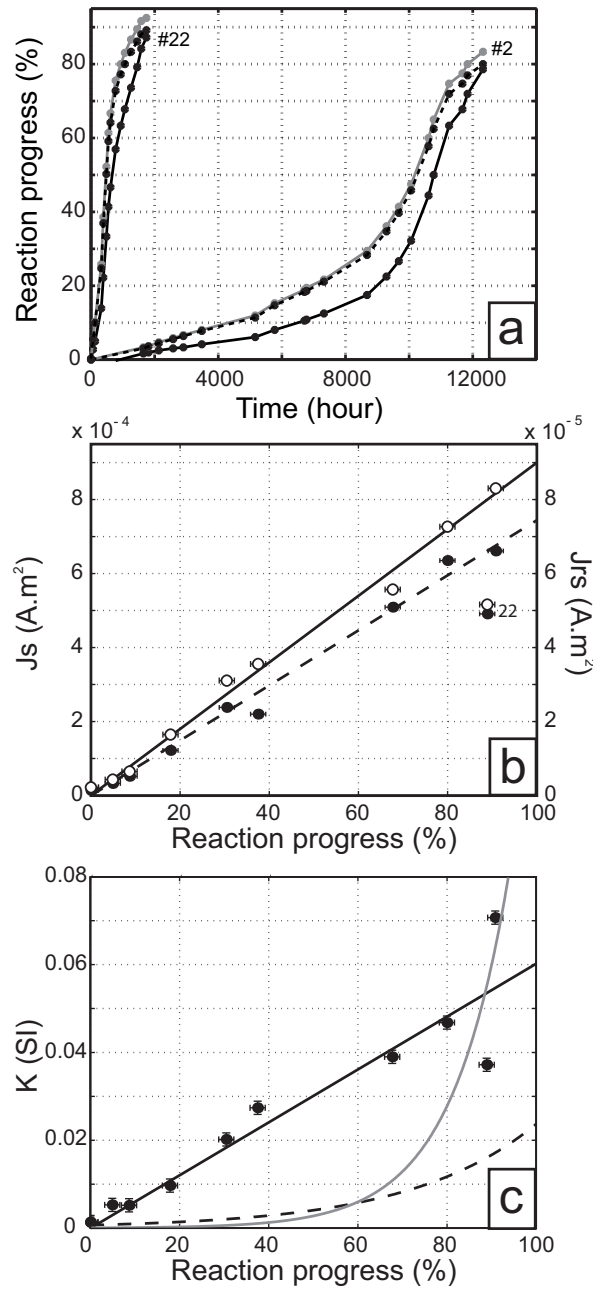


Figure 2.13 – Relationship between reaction progress and time (a) or magnetic parameters (b and c) for Run 22 and Run 2 (a) and for all the experiments conducted with deionized water at 300 °C and 500 bars (b and c). (a) Reaction progress inferred from the amount of produced magnetite. Dashed line is the reaction progress deduced from the model best fitting the data (Model 3). Black line corresponds to a reaction progress estimated using Model 2. Grey line refers to a reaction where all the iron would be incorporated into magnetite (Model 1, see text for details). (b) J_s (open circles) and J_{rs} (closed circles) with their fit (plain and dashed lines, respectively) as a function of the reaction progress. Error bars on J_{rs} and J_s are smaller than the size of the symbol. (c) Susceptibility (K) as a function of the reaction progress. Corresponding data for natural peridotites are from the work of Toft et al. (1990) (dashed line) and Oufi et al. (2002) (gray line).

proportional to the reaction progress over the whole range of reaction extent. This (1) graphically confirms that the ratio between J_s and J_{rs} is roughly constant irrespective of the reaction progress and (2) shows that the magnetite production (proportional to J_s) varies also linearly with the reaction progress. Compilation of magnetic data derived from abyssal peridotites and ophiolitic massifs samples (Toft et al., 1990 ; Oufi et al., 2002) shows that in natural samples the amount of magnetite is generally not linearly related to serpentinization rate but increases exponentially with serpentinization degree (Fig. 2.13c). Toft et al. (1990) interpret this as related to a reaction sequence with iron being first sequestered in Fe-rich serpentine and brucite, two minerals which would then break down at higher serpentinization degree to form magnetite. Bach et al. (2006) proposed that the breakdown of ferroan brucite is due to an increase in $\text{SiO}_{2,aq}$ activity. We have shown here that magnetite production rate varies with temperature and H_2 activity during serpentinization. The variations of these conditions might also be a source of the exponential relationship observed in nature.

Extension to various pressures and temperatures and H_2 behavior

Reaction progress can be inferred from magnetite production at conditions different from 300 °C and 500 bars only if (1) the relationship between magnetite content and reaction progress at the end of the reaction (written M/S in the following) is determined and if (2) the proportionality between reaction progress and magnetite production observed at 300 °C/500 bars is still valid. Ratio M/S of 0.030, 0.065, 0.070, 0.13 mg per reaction percent for approximately 160 mg of initial olivine were obtained for run temperatures of 250, 270, 300 and 350°C, respectively (Tab. 2.1). M/S is found to increase with temperature because, as predicted by Model 3 and as already pointed out in previous studies (Seyfried et al., 2007 ; Klein et al., 2009 ; Marcaillou et al., 2011), iron incorporation into magnetite is favored when temperature increases. The application of the method to various pressures and temperatures also requires that iron partitioning remains reaction-progress independent in that P-T range as observed at 300 °C and 500 bars. This condition is met if RedOx conditions do not significantly change with reaction progress (see the assumption of constant H_2 activity in Model 3). The constant H_2 activity inference is somehow striking since it does not fit to the scheme of progressive water reduction as a response to magnetite production (Model 2). Possible H_2 leakage that would rapidly maintain the oxygen fugacity to a constant value is ruled out by the very low hydrogen permeability of gold below 350 °C (Chou, 1986). A more likely explanation would be that H_2 saturation in water is rapidly reached to form a H_2 gas phase which would then ensure a near constant H_2 activity in the aqueous solution. It is hardly possible to model equilibria involving gaseous phases because of the lack of H_2 solubility data at high pressure and high temperature as well as our poor knowledge of the nature of the possible gas phases inherited from the sample preparation stage. To give an indication, considering the end-member case where no H_2 gas is produced at all (i.e., highest possible H_2 activity in the water ; Model 2), instead of Model 3 (i.e., constant H_2 concentration set to 0.13 mol/L) to infer the reaction progresses (S), will give differences by 10% at most for S (Fig. 2.13a). More importantly, the shape of the reaction progress - time curve and therefore the interpretation of the kinetics data, which are discussed in

the companion paper (Malvoisin et al., 2012, *see Chapter 3*), would not be significantly affected.

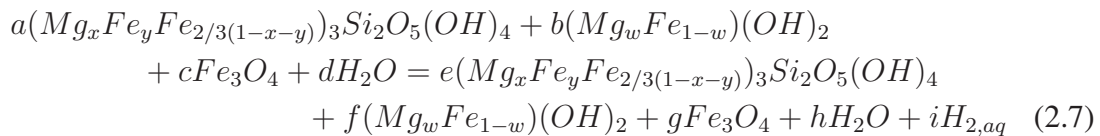
2.3.5 Concluding Remarks

The use of magnetic measurements to monitor the hydrothermal alteration of Fe-bearing olivine is an attractive method for the following reasons : 1. The extent of reaction can be determined without opening the capsule. 2. Magnetic measurement is very sensitive to reaction progress (S) compared to other characterization techniques such as XRPD or spectroscopy. Combining reasons 1 and 2, magnetic measurement is particularly appropriate to investigate in situ serpentinization kinetics on relatively small samples through time-resolved measurements (Malvoisin et al., 2012, *see Chapter 3*). 3. Ferric iron concomitantly produced with dihydrogen is either incorporated into serpentine or in magnetite during serpentinization (Evans, 2008). However, at temperature above 200 °C, numerical and experimental studies (Seyfried et al., 2007 ; Klein et al., 2009 ; Marcaillou et al., 2011) show that ferric iron is predominantly incorporated into magnetite. Consequently, magnetite production can potentially be used as a proxy for H₂ production. On the basis of thermochemical computation at 300 °C/500 bars, it is estimated that 91% of the total H₂ produced by San Carlos olivine hydration is related to magnetite production. On the basis of this calculation and from the final mass of magnetite derived from the magnetic measurements, 0.044 mol of H₂ per mole of olivine has been produced at 300 °C/500 bars in our experiments.

2.3.6 Appendix of the paper

To model the f_{O_2} evolution during olivine pure water interactions, the SUPCRT92 database (Johnson et al., 1992) was complemented by thermodynamic data for greenalite, Fe₃Si₂O₅(OH)₄, « ferroan brucite », Fe(OH)₂, and Fe³⁺ serpentine, Fe₂Si₂O₅(OH)₄ (Klein et al., 2009). Because of the lack of thermodynamic data for lizardite which is mainly observed in our samples, chrysotile is used instead in the calculation. Note that thermodynamic data for greenalite were also derived by Rasmussen et al. (1998).

Equilibration of a serpentinite with a fluid can be written as follows :



Once equilibrium is reached, four reactions describe the system : H₂O = H_{2,aq} + 1/2 O_{2,aq} (water dissociation) ; Fe₃²⁺Si₂O₅(OH)₄ + 3 Mg(OH)₂ = Mg₃Si₂O₅(OH)₄ + 3 Fe(OH)₂ (Fe-Mg exchange between serpentine and brucite) ; 3 Fe(OH)₂ = Fe₃O₄ + 2 H₂O + H_{2,aq} (Fe-brucite oxidation coupled to water decomposition) ; 3 Fe₃²⁺Si₂O₅(OH)₄ + 4 H₂O = 3 Fe₂³⁺Si₂O₅(OH)₄ + Fe₃O₄ + 4 H_{2,aq} (Fe-serpentine oxidation coupled to water decomposition).

2.2.3 Article : Serpentinization of oceanic peridotites : 1. A high-sensitivity method to monitor magnetite production in hydrothermal experiments

This system of equations along with those of mass conservation is solved to determine the stable assemblage at fixed pressure and temperature. Results of our model were tested against the results of the models by McCollom and Bach (2009) and Klein et al. (2009) and were found to be in good agreement. (Even if, admittedly, a ferri-Tschermak's (cronstedite) solution is more common in serpentinite than the octahedral-vacancy solution used in this equation (e.g., Evans, 2008, Figures 2.8 and 2.11)).

2.4 Conclusion

Ce Chapitre décrit la mise au point d'une méthode de suivi magnétique de la réaction de serpentinisation. Cette méthode présente de nombreux avantages en étant très précise (des productions de l'ordre de la dizaine de ppm de magnétite peuvent être détectées), donnant un accès à la cinétique de la réaction et à sa thermodynamique (notamment à la production d'hydrogène). Un modèle thermodynamique est utilisé pour expliquer nos mesures et permet, entre autres, d'estimer indirectement la production d'hydrogène dans nos expériences.

Cinétique d'hydratation de l'olivine de San Carlos

COMME nous l'avons vu dans l'introduction, la cinétique de serpentinisation varie de plusieurs ordres de grandeur selon le réactif (forstérite synthétique ou minéraux/roches naturels). Ceci pose la question de l'impact de telles variations sur les résultats des modèles géophysiques dans lesquels la cinétique déterminée par Martin et Fyfe (1970) est communément utilisée.

Wegner et Ernst (1983) ont reproduit en doublon 28 de leurs expériences (même réactifs, température et durée) et les mêmes résultats ont été obtenus dans seulement 5 cas avec une divergence des résultats allant jusqu'à 60 % de la valeur mesurée. Cette limitation de la reproductibilité est due à des incertitudes sur la mesure et sur les paramètres des expériences (par exemple avec l'hétérogénéité de la taille des grains au sein d'une même poudre). Pour étudier précisément la cinétique de la réaction, il faut donc disposer d'une mesure du taux de réaction la plus précise possible et d'expériences reproductibles. La méthode magnétique décrite dans le chapitre précédent possède ces deux qualités puisqu'elle donne un taux de réaction précis à 0.1 % et qu'elle peut être utilisable « in-situ », c'est-à-dire en perturbant le système réactif au minimum en utilisant la même poudre du début à la fin.

Avec la mesure magnétique, nous avons pu évaluer la cinétique de serpentinisation de l'olivine de San Carlos en fonction de la taille des grains et de la température. Cette technique très précise nous a également permis de sonder en détail le comportement de l'hydratation de l'olivine pour l'interpréter à la lumière des processus minéralogiques observés sur les produits trempés au microscope à balayage.

Les principaux résultats de ces expériences sont donnés ci-dessous et les détails sont fournis dans un article (paragraphe 3.3).

3.1 Dépendance de la cinétique en température et en taille de grain

Les expériences consistent à faire réagir des poudres d'olivine de San Carlos avec de l'eau distillée (\pm NaCl) sous température à 500 bars tout en suivant l'évolution du taux de réaction avec la méthode magnétique. Dix-sept suivis « in-situ » de la réaction de serpentinsation ont été réalisés via des trempes espacées de trois jours à un mois selon la vitesse de la réaction. Ainsi, plus de 200 trempes et cycles de mesure ont permis d'acquérir les données de cette étude. L'influence de la taille des grains et de la température sur la cinétique d'hydratation a été testée en les fixant dans des gammes respectives de 1 à 150 μm et de 250 à 350 °C.

Les phases produites dans ces expériences sont la serpentine, la brucite, la magnétite et l'hydrogène. Des mesures par spectroscopie Raman montrent que le polymorphe de la serpentine est la lizardite dans la plupart des expériences.

Les résultats d'expériences réalisées pour des tailles de grains identiques mais à des températures différentes confirment la dépendance en forme de cloche de la cinétique observée par Martin et Fyfe (1970) et Wegner et Ernst (1983) avec un maximum à 300 °C. Cependant, la réaction est beaucoup plus lente dans nos expériences puisque 250 jours sont nécessaires pour atteindre 30 % de réaction à 270 °C avec une taille de grain initiale de 38 - 50 μm alors que 3 jours sont nécessaires dans des conditions similaires pour Martin et Fyfe (1970). Par contre, nos résultats sont en accord avec les données des études utilisant de l'olivine naturelle ferreuse ou de la péridotite comme matériel de départ (Moody, 1976 ; Le Normand et al., 2002 ; Seyfried et al., 2007 ; Marcaillou et al., 2011 ; Okamoto et al., 2011). L'écart entre les vitesses de réaction sur poudres synthétiques et naturelles est lié à deux différences : 1) la forstérite synthétique ne contient pas de fer qui peut jouer un rôle central sur la cinétique de dissolution et de précipitation (en permettant la production de magnétite notamment) et 2) pour une même taille des grains, la surface réactive des poudres synthétiques peut être supérieure à celle des poudres naturelles qui est, elle, constante et bien calibrée (Brantley et Mellott, 2000).

Les expériences réalisées à 300 °C pour différentes tailles de grains initiales supérieures à 5 μm montrent que la cinétique est inversement proportionnelle à la taille des grains au carré et donc proportionnelle à la surface géométrique. La dissolution est donc le facteur limitant la cinétique pour ces expériences. En dessous de 5 μm , la vitesse de réaction ne dépend plus de la taille de grain. De plus, le polymorphe de la serpentine observé n'est plus la lizardite mais le chrysotile. Comme nous l'avons souligné dans le Chapitre précédent, les paramètres magnétiques changent également pour ces expériences où la magnétite formée est mieux cristallisée. Toutes ces différences sont interprétées par un contrôle de la cinétique non plus par la dissolution de l'olivine mais par la précipitation des produits (chrysotile et magnétite). Comme la cinétique est toujours plus lente que dans les expériences antérieures sur la forstérite, il semble que la précipitation de la magnétite soit le paramètre limitant dans ces expériences. La vitesse de dissolution est alors rapide comparé à celle de précipitation et de forts degrés de sursaturation peuvent être atteints. Ces conditions favorisent la précipitation de phases métastables telles que le chrysotile (Evans, 2004) et la reprecipitation de la magnétite en cristaux homogènes

(Hu et al., 2010).

3.2 Cinétique et microtextures

Le suivi « in-situ » des expériences montre que la cinétique suit une loi de type Avrami, en forme de sigmoïde. Un outil d'analyse d'images a été mis au point pour quantifier statistiquement l'évolution des microtextures des grains d'olivine au cours du temps. Cette quantification vise à identifier les étapes cinétiques auxquelles elles sont associées.

Deux paramètres géométriques ont été principalement étudiés : la taille des grains et leur ellipticité. Pour une ellipse de demi grand axe, a , et de demi petit axe, b , la taille des grains (d) peut être définie comme :

$$d = 2\sqrt{ab} \quad (3.1)$$

L'ellipticité (ϵ) est définie comme :

$$\epsilon = 1 - \frac{b}{a}, \quad (3.2)$$

et vaut donc 0 dans le cas d'un cercle et 1 dans le cas d'une droite.

Des images en électrons rétrodiffusés ont été acquises avec un microscope électronique à balayage sur des sections de poudres montées dans de la résine. Après avoir identifié les grains d'olivine par analyse d'image, une ellipse a été ajustée à chacun des grains (Fig. 3.1). Ceci a permis de calculer l'ellipticité et la taille des grains.

L'analyse d'image montre une apparition de petits grains ($\sim 1 \mu\text{m}$) au début de l'expérience, pendant la phase lente de la réaction, qui sont toujours situés en bordure de plus gros grains. Il s'agit en fait de petits grains **apparents**, résultats d'une coupe à travers les surfaces « mammellaires » des grains d'olivine (Fig. 3.2). La formation de ce type de surface résulte de la coalescence de puits de corrosion (Gravenor et Leavitt, 1981) qui avait été décrite dans le cas de l'altération météorique de l'olivine (Velbel, 2009) et lors de sa carbonatation en pH alcalin (King et al., 2010), c'est-à-dire dans des conditions de fort écart à l'équilibre. Ces surfaces mammellaires ne se forment pas sur toutes les faces de l'olivine exposées à la solution (Fig. 3.3), ce qui indique que la dissolution est anisotrope et contrôlée par la cristallographie de l'olivine (Awad et al., 2000). Si l'olivine se dissout plus rapidement dans une direction cristallographique que dans les autres, l'ellipticité des grains devrait augmenter avec le taux de réaction. Nous n'observons pas ce phénomène probablement car les grains se fracturent au cours de la réaction. L'analyse d'image est cohérente avec cette hypothèse puisque les gros grains ont une taille moyenne qui diminue au début de la réaction suite à la formation de fractures.

La présence de puits de corrosion et de fractures induit une augmentation de la surface réactive qui est elle-même directement reliée à la vitesse de la réaction. L'apparition de ces microtextures est donc associée à l'augmentation de la vitesse de la réaction responsable de la forme en sigmoïde de la cinétique.

Une étude Raman sur le polymorphe de la serpentine produit lors de la serpentinisation de péridotites de la dorsale Sud-Ouest indienne montre la présence de lizardite

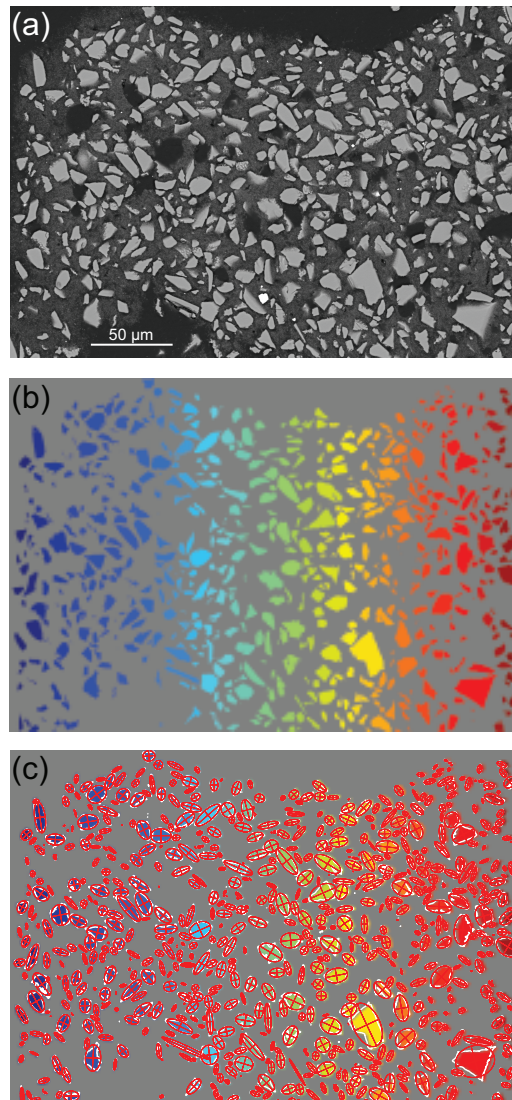


Figure 3.1 – Procédure utilisée dans l'analyse d'image pour ajuster à chaque grain une ellipse. L'image de départ provient d'une image en électrons rétrodiffusés d'une section à travers la poudre de l'expérience 16 (a). Elle est d'abord séparée en domaines correspondant à chaque grain apparent d'olivine (b). Puis, une ellipse est ajustée à chacun de ces grains (c).

qui est communément observée en contexte de dorsale océanique. L'étude des microtextures sur les grains d'olivine de ces échantillons révèle également la présence de puits de corrosion et de fractures. Ainsi, les processus et le polymorphe de la serpentine produits dans nos expériences sont similaires à ceux observés dans le milieu naturel, ce qui sous-tend que notre étude sonde des processus réactionnels rencontrés dans la nature.

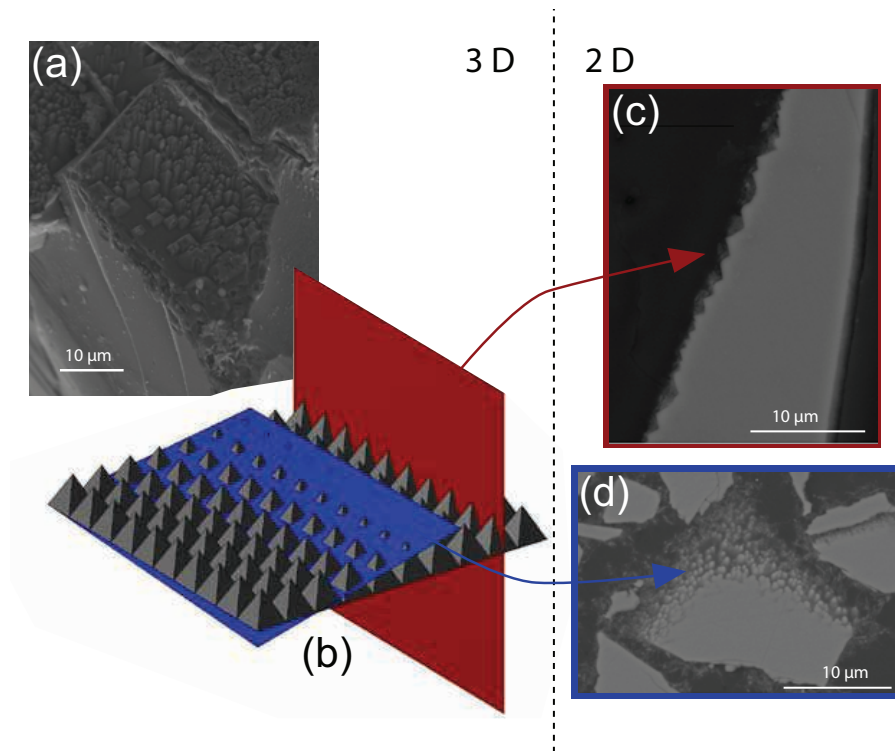


Figure 3.2 – Explication du lien entre puits de corrosion et petits grains apparents / bordures de grains en dents de scie dans les sections de poudres. (a) Surface mammellaire sur un grain d'olivine monté sur un scotch carbone (image SE). (b) Représentation d'une de ces surfaces et de deux coupes à travers elle. (c) Formation de bordures en dents de scie associé à la coupe rouge. (d) Formation de petits grains apparents en bordure de grain associée à la coupe bleue.

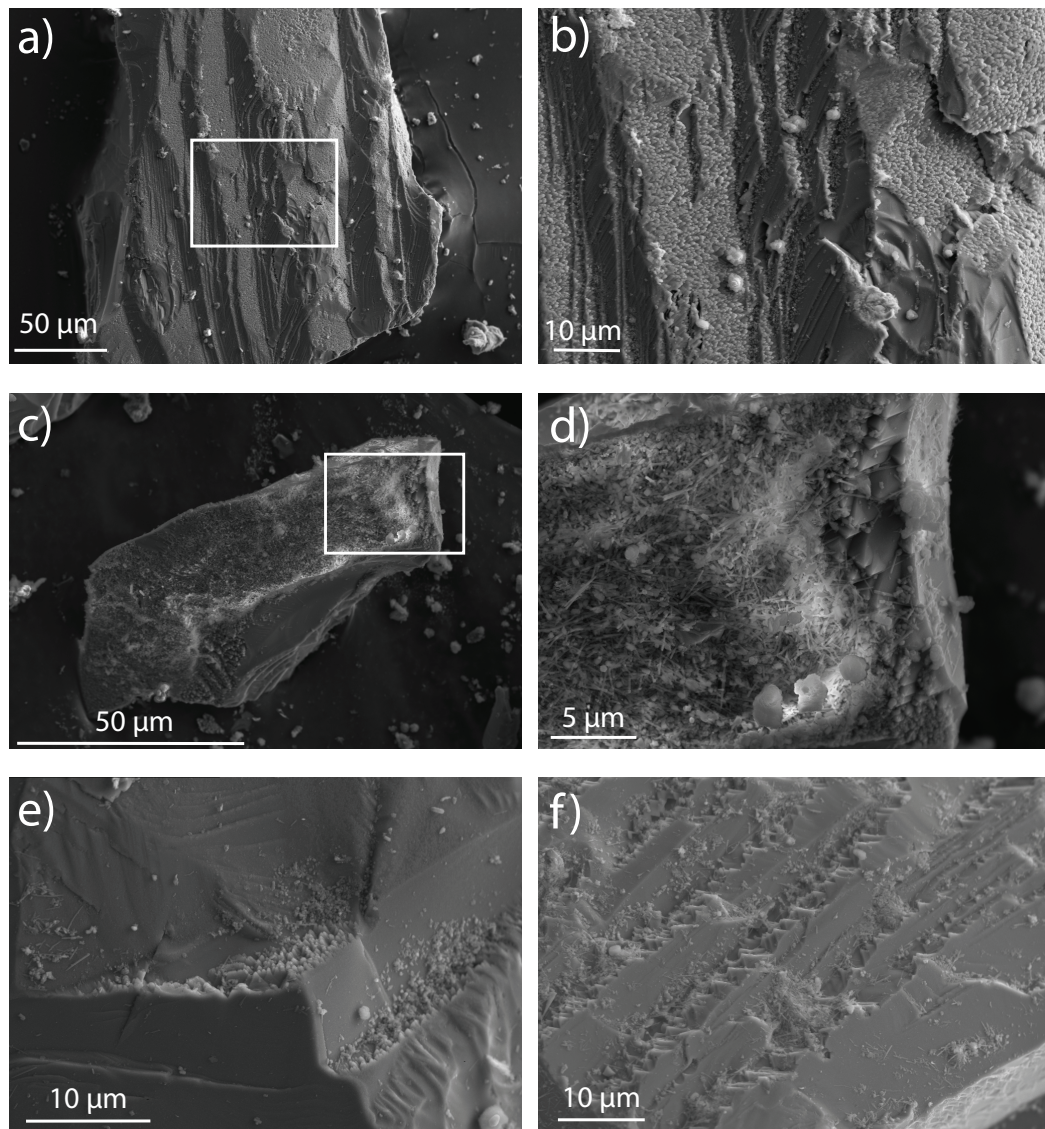


Figure 3.3 – Image en électrons secondaires de la surface de grains d'olivine de taille initiale comprise entre 100 et 150 μm après réaction avec de l'eau distillée ($\pm \text{NaCl}$) à 300 °C et 500 bars pendant 145 jours. Notez que des surfaces mammellaires sont créées sur certaines faces uniquement, ce qui révèle une dissolution anisotrope de l'olivine. Les grains imagés en a), b), c), d) et e) proviennent de l'expérience 1 réalisée sans NaCl et l'image f) a été acquise sur l'un des grains de l'expérience 3 conduite avec du NaCl. Les carrés blancs en a) et en c) indiquent la localisation des agrandissements en b) et en d), respectivement.

3.3 Article : Serpentinization of oceanic peridotites : 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration

Benjamin Malvoisin^{1, 2}, Fabrice Brunet^{1, 2}, Julie Carlut^{1, 3}, Stéphane Rouméjon³ and Mathilde Cannat³.

Publié à *Journal of Geophysical Research*, en Avril 2012.

Abstract

The kinetics of the reaction $(\text{Mg,Fe})\text{-olivine} + \text{H}_2\text{O} = \text{serpentine} + \text{magnetite} + \text{brucite} + \text{H}_2$ were investigated at 500 bars in the 250 - 350 °C range using natural olivine (San Carlos ; Fo₉₁) with grain sizes between 1 and 150 μm and for run durations up to 514 d. The amount of magnetite produced, which directly relates to reaction progress, was accurately monitored using up to 24 time-resolved magnetic measurements per experiment. Eighty percent of serpentinization was achieved after 60 d for olivine grain sizes of 5-15 μm and after 500 d for grain sizes of 50-63 μm . Serpentinization kinetics were found to be inversely proportional to the geometrical surface area of the starting olivine grains. They were one or two orders of magnitude slower than serpentinization kinetics commonly used for modeling serpentinization-related processes. The nature of the serpentine mineral product depended on the initial olivine grain size (IGS) ; for IGS in the 5-150 μm range lizardite formed, and olivine dissolution was the rate-limiting process. At IGS below 5 μm , chrysotile crystallized instead of lizardite, and the relationship between olivine surface area and reaction kinetics no longer held. We infer that for such small olivine grain sizes dissolution is no longer the rate-limiting process. Serpentinization in our experiments was associated with the creation of new reactive surface area according to two cooperative processes : etch pits formation associated with dissolution and grain fracturing for IGS above 20 μm . Interestingly, fractures and etch pits with similar geometry and sizes were also observed for residual olivine (with a typical grain size of 50 μm) in serpentinized peridotite samples from the Southwest Indian Ridge. This suggests that the processes governing olivine serpentinization kinetics in our experiments are similar to those prevailing in natural systems. We therefore suggest that the new kinetic data set that we present here, which encompasses a range of olivine grain sizes and reaction temperatures, is relevant to the serpentinization of olivine in the oceanic crust insofar as water is available.

3.3.1 Introduction

Serpentinization reactions have been recognized to play a major role in modifying the physical properties of the oceanic lithosphere (i.e., Fyfe, 1974 ; Dymant and Arkani-

1. Laboratoire de Géologie, Ecole Normale Supérieure, CNRS, Paris, France.

2. Maison des Géosciences, Université de Grenoble 1, ISTerre, CNRS, Grenoble, France.

3. Laboratoire de Géosciences Marines, Institut de Physique du Globe de Paris, CNRS, Paris, France.

Hamed, 1995 ; Escartín et al., 1997 ; Oufi et al., 2002). These reactions have been extensively characterized at the thin section scale : for example, mineralogical identification of the serpentine polymorphs (Andreani et al., 2004), geometry of the alteration texture or mesh texture (e.g., Wicks and Whittaker, 1977), distribution of the magnetic minerals (Oufi et al., 2002), reaction paths (Bach et al., 2006 ; Beard et al., 2009), and crystallographic relationships between reactants and serpentine products (Rumori et al., 2004 ; Boudier et al., 2010). The transposition of mineralogical serpentinization data to geophysical processes at the regional scale, for example, heat generation or fluid flow, has been addressed with numerical modeling (Allen and Seyfried, 2004 ; Delescluse and Chamot-Rooke, 2008 ; Emmanuel and Berkowitz, 2006 ; Iyer et al., 2010). However, these models must directly or indirectly deal with the complex interplay between reaction, deformation and water transport in the rock medium. The rate of serpentinization reaction is indeed controlled (1) by the water supply (MacDonald and Fyfe, 1985) which can itself be enhanced by fracturing promoted by the volume change associated with the reaction (Fletcher et al., 2006 ; Røyne et al., 2008 ; Rudge et al., 2010) and (2) by the kinetics of the reaction when water has permeated the rock. A general rate law for the kinetics of oceanic peridotite serpentinization is consequently a critical input parameter to any of such model. The rate of synthetic forsterite hydration determined experimentally by Martin and Fyfe (1970) has become over the years the reference data set to parameterize serpentinization kinetics in geophysical models. These authors showed that, between 200 and 325 °C, more than 40 molar % olivine is transformed into hydrous products (chrysotile and brucite) within 200 h. Their experimental conversion rates for synthetic forsterite (initial grain size (IGS) of 58-79 μm) when plotted as a function of temperature, display a bell-shaped curve with a maximum centered around 260 °C. Comparable conversion rates were found by Wegner and Ernst (1983) for synthetic forsterite (40 molar % of olivine transformed at 270 °C and 1 kbar after 700 h, with IGS comprised between 62 and 74 μm). On the other hand, similar experiments (temperature and grain size) performed with natural olivine (Fo_{85}) by Martin and Fyfe (1970) (IGS = 58-79 μm ; $T = 250^\circ\text{C}$), as well as experimental studies dedicated to other purposes than kinetic investigation (Moody (1976) with IGS = 20-100 μm and $T = 300\text{-}375^\circ\text{C}$; Normand et al. (2002) with IGS = 250-500 μm and $T = 300^\circ\text{C}$; Seyfried et al. (2007) with IGS = 50-100 μm and $T = 200^\circ\text{C}$; and Okamoto et al. (2011) with IGS < 125 μm and $T = 250^\circ\text{C}$) have shown that olivine can remain present as a major phase after up to 8000 h in the 200-325 °C range. This apparent inconsistency raises the question of the applicability of the synthetic forsterite reaction rates determined by Martin and Fyfe (1970) to ground peridotite.

The above inconsistency served as an incentive to reinvestigate experimentally the kinetics of olivine serpentinization. The results of experiments on ground peridotite reacting with seawater (Marcaillou et al., 2011) as well as the serpentinization textures of abyssal peridotites (Bach et al., 2006 ; Frost and Beard, 2007 ; Beard et al., 2009), suggest that olivine hydration is the main serpentine-forming reaction, at least during the first stages of serpentinization. Therefore, we focused our kinetic study on olivine (as did Martin and Fyfe (1970)), and specifically chose natural iron-bearing olivine (San Carlos olivine, Fo_{91}) which is expected to exert a major control on the serpentinization kinetics of abyssal peridotites.

In addition, we developed a new analytical tool to accurately determine the rate of olivine serpentinization. Magnetic quantification was used to monitor the amount of magnetite produced during Fe-bearing olivine hydration. We show in a companion paper (Malvoisin et al., 2012 ; *see* Chapter 2) that this method is capable of quantifying the amount of magnetite with a sensitivity on the order of 30 ppm. As anticipated with the experimental results by Moody (1976), Normand et al. (2002), and Seyfried et al. (2007), our new experiments yielded reaction rates that were orders of magnitude slower than those determined by Martin and Fyfe (1970) and Wegner and Ernst (1983) using synthetic forsterite. At the end of the experiments, the mineralogy and the morphology of the reaction products were characterized. In addition, statistical analyses of residual olivine morphologies were carried out using scanning electron microscopy (SEM) images in order to identify the processes governing the serpentinization of San Carlos olivine. Finally, the microstructures of olivine from serpentinized peridotite samples collected at the Southwest Indian Ridge (EDUL cruise) were characterized and compared to reacted olivine grains from our experiments.

3.3.2 Methodology

Experimental and analytical methods

San Carlos olivine powder (Fo₉₁) was reacted either with deionized water or with an aqueous solution containing 33 g/L of NaCl following the procedure described in the companion paper (Malvoisin et al., 2012 ; Chapter 2). The kinetics of the reaction were measured by using a high-sensitivity magnetic method that allows the retrieval of reaction progress from in situ saturation remanent magnetization measurements (*see* companion paper for details ; Malvoisin et al., 2012 ; Chapter 2).

Serpentine mineralogy was characterized by Raman microspectrometry using a Renishaw inVia spectrometer (ENS, Paris) with a 514.5 nm argon laser focused through a DM LM Leica optical microscope. The surfaces of residual olivine grains were cleaned ultrasonically to remove hydration products. They were subsequently mounted with double-sided carbon tape and characterized by field emission SEM (Zeiss-SigmaTM equipped with a 50 mm² EDS detector ; X-MaxTM from Oxford Instrument). A fraction of the run product was embedded in epoxy, and then cut and polished for the study of (1) mineral chemistry using energy dispersive X-ray (EDX) analyses and (2) textural relationships between reactant and products, as well as olivine grain size and morphology, using backscattered electron (BSE) imaging and image analysis.

The image analysis was based on the derivation of morphological parameters of residual olivine grains (size, ellipticity and contour/surface ratio). These parameters were determined on polished mounts from statistical BSE image analysis on a population of 180 to 6000 grains (depending on grain size) and with a pixel size ranging from 0.15 to 1.5 μm . Pixels were automatically attributed to olivine grains on the basis of color correlation criteria. In particular, the `entropyfilt` function in Matlab was used to remove contributions from serpentine minerals that are close in color to olivine but which are morphologically more complex. The binary images were then segmented in order to associate pixels from the same grain. Finally, an ellipse was adjusted to each grain contour

in order to retrieve both major (a) and minor (b) ellipse semiaxes. The values obtained here were apparent values since they arose from two-dimensional geometrical properties obtained from grain sections. The relevance of the statistical analysis regarding the number of analyzed grains was checked using a numerical simulation for three populations of spheres (radii of 0.5, 5 and 20 μm) with different abundances (50, 10 and 1, respectively). The spheres were positioned randomly in 3-D space and cut along planes. In this simulation, morphological parameters were found to converge to 95% of their real value when using more than ~ 200 grain sections. The apparent ellipticity ($1 - b/a$) of each grain section and the apparent grain size (D_{app} , calculated with the following formula : $D_{app} = \sqrt{a \cdot b}$, were calculated both from the major and minor ellipse semiaxes (a and b , respectively) derived from image analysis. For a single grain, it should be noted that the mean of D_{app} (\bar{D}_{app}) is not equal to the real grain size (D) which is underestimated because sections mainly do not crosscut the grain along its main section. For example, for a sphere, $\bar{D}_{app} = \pi/4 \cdot D$. Moreover, considering a given population of grains, both the abundance of grains with the same size and their corresponding radii, will influence the probability that they will be crosscut and, consequently, the value of \bar{D}_{app} . The ratio between the contour and surface area (C/S) for each grain section which strongly depends on grain size, was also measured. C/S is also an apparent value which depends on the grain size distribution within the investigated population. Even though D_{app} and the C/S ratio are apparent parameters, they relate to real parameters, and thus they were used to track the evolution of the grain geometries.

The dissolution kinetics of olivine were modeled using the geochemical code CHESS (van der Lee and De Windt, 2002) which in turn used the thermodynamic database chess.tdb, derived from the Lawrence Livermore National Laboratories equation 3/6 database.

Natural samples

Two samples (EDUL-DR25-3-1 and EDUL-DR25-7-5) of moderately serpentinized harzburgite dredged at 28.88 °S and 61.94 °E from the Southwest Indian Ridge during the EDUL cruise (Mével et al., 1997) were selected in order to compare our experimental results to serpentinized oceanic peridotites. The Southwest Indian Ridge has a very low spreading rate of ~ 14 mm/yr (DeMets et al., 1994) and a low magma supply resulting in widespread exposure of variably serpentinized mantle rocks (Dick et al., 2003 ; Cannat et al., 2006). We analyzed olivine morphologies in thin sections from these two samples using FE-SEM, in the same manner as for the experimentally altered olivine grains.

3.3.3 Results

Seventeen experiments were performed at 500 bars at temperatures between 250 and 350 °C. IGS of San Carlos olivine ranged between 1 and 150 μm (Table 3.1). Experiments ranged from 200 to 12,000 h and up to twenty four magnetic measurements were performed during each experiment. A large range of reaction progress was examined, ranging from 1 to 90%. Finally, a rate law for olivine serpentinization which depends on both IGS ($> 5 \mu\text{m}$) and temperature is given in Appendix 3.3.5.

3.3.3 Article : Serpentinization of oceanic peridotites : 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration

Run n°	M olivine	M water	Initial grain size	T (°C)	NaCl	Duration (hrs)	S %	Polymorph	N sections	WMD (μm)
1	155	62	100 -150 μ	300		3500	<1**	I	223	-
2	151	63	50 - 63 μ	300		12300	80	L	180	-
3	164	63	100 -150 μ	300	x	3400	<1**	I	264	-
5	161	62	0 - 38 μ	300	x	1550	75	C/L	N.D.	-
6	156	62	0 - 38 μ	300		1260	5.0*	C/I	N.D.	-
7	167	61	38 - 50 μ	350		6220	1	c [†]	1536	27.4
8	156	60	38 - 50 μ	350		2580	1	c [†]	581	37.8
10	156	61	38 - 50 μ	300		6020	38	L	3189	24.0
11	157	61	38 - 50 μ	270		5960	32	L	3896	30.3
12	153	61	38 - 50 μ	250		5180	26	L	4089	33.2
16	157	61	5 - 15 μ	300		1800	30	L	5167	7.4
17	158	60	5 - 15 μ	300		215	8.5	c	3716	7.3
20	156	60	5 - 15 μ	300		1800	68	L	5932	6.7
21	160	61	5 - 15 μ	300		600	18	c/I	4690	7.0
22	160	61	5 - 15 μ	300		1760	89	L	5237	6.2
24	158	61	1 - 5 μ	300		2390	91	C	N.A.	-
25	157	59	5 - 15 μ	270		1470	58	L	5701	7.3

M olivine, M water, NaCl, S%, polymorph, N sections and WMD refer to initial mass of olivine and water (mg), presence or absence of NaCl in the starting fluid, reaction progress, serpentine polymorph (C and c for chrysotile as major and minor species, respectively, and L and I for lizardite as major and minor species), number of sections across olivine grains for the statistical analysis and weighted mean diameter of the residual olivine grains, respectively.
 *: Reaction progress determined using infra-red spectroscopy on powder sample (chapter 2).
 **: estimation using BSE images (other methods are not usable for these experiments)
 †: results from SEM morphological observations due to small amount of reaction products.
 N.D.: not determined.

TABLE 3.1 – Experimental conditions and results

Mineralogy of the reaction products

In all of the experiments the reaction products were composed of serpentine, brucite and magnetite. Magnetite sizes ranged from less than 1 μm up to 20 μm (Fig. 3.4a). The coarser grains were euhedral in runs 5, 6 and 24 whereas in the other runs the large grains were aggregates of smaller grains (see companion paper for details (Malvoisin et al., 2012); Chapter 2). Moreover, the magnetic properties of magnetite indicate a better crystallinity in runs conducted on the smaller IGS (runs 5, 6 and 24 (Malvoisin et al., 2012; Chapter 2)). Raman spectra collected on serpentine aggregates show a series of bands at 240 cm⁻¹, 3688 cm⁻¹, and 3703 cm⁻¹, and/or at 230 cm⁻¹, 3699 cm⁻¹, and 3685 cm⁻¹, which indicates the presence of lizardite and/or chrysotile, respectively (Lemaire et al., 1999; Auzende et al., 2004) (Tab. 3.1). Chrysotile occurred as fibers of ~ 10 nm in diameter, whereas lizardite had a micrometer size and exhibited a tabular or spherical habitus (Fig. 3.4c and 3.4d). Chrysotile mainly occurred in experiments with the smaller IGS (5 μm or less, i.e., runs 5, 6 and 24, Table 3.1). Brucite was euhedral

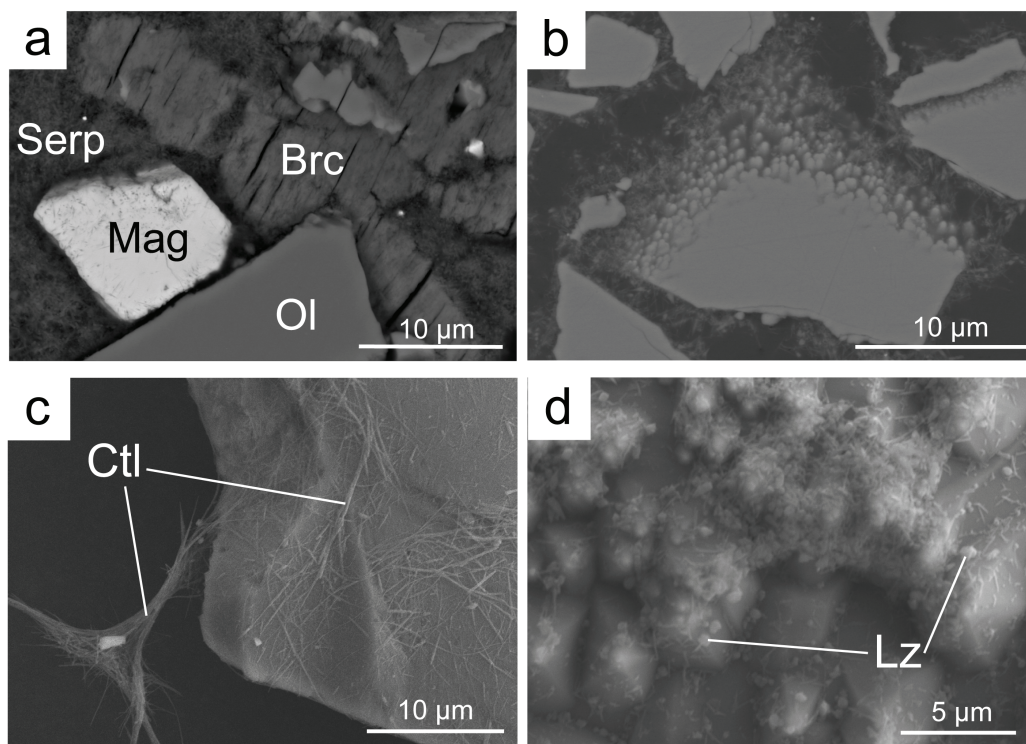


Figure 3.4 – SEM images of reacted powders - BSE images of polished sections for (a) and (b) and SE images of olivine grains surfaces for (c) and (d). (a) Polished section of reaction products (run 5). Brucite (Brc) has a tabular morphology with distinct cleavage planes. Magnetite (Mag) appears slightly porous. (b) Cross section of an olivine grain from run 21 showing that the section across a surface with etch pits is equivalent to a section through submicrometric isolated grains. However, these grains are artificial and only arise from 2-D observation. (c) run 7 with chrysotile (Ctl) fibers. (d) run 11 with formation of less elongated/spherical lizardite (Lz). Mineral abbreviations are from Kretz (1983).

with abundant cleavage planes and with grain sizes ranging from 10 to 100 μm (Fig. 3.4a). Residual olivine from the most reacted samples (> 85% reaction progress) was apparently armored by brucite, possibly resulting in its isolation from the bulk solution.

The distribution of iron between the magnetite and hydrous minerals (serpentine and brucite) was investigated through magnetic and EDX measurements in conjunction with thermochemical modeling (Malvoisin et al., 2012 ; Chapter 2). Iron was preferentially incorporated into magnetite with increasing temperature, and was exclusively hosted by magnetite at 350 °C.

Reaction progress versus time curves

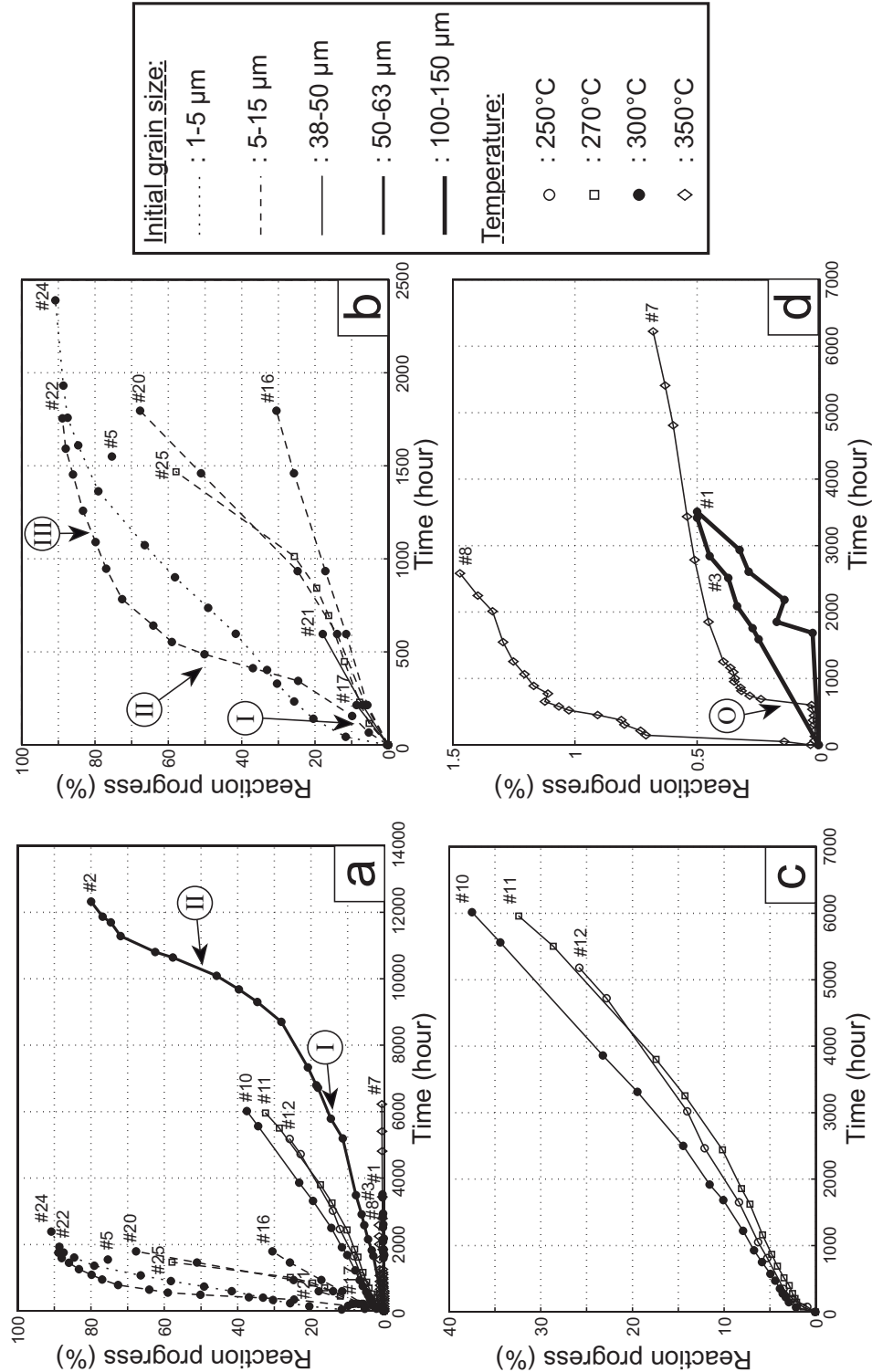


Figure 3.5 – Magnetic monitoring of the olivine serpentinization reaction : kinetic data. The kinetic curves have been divided into four stages (O, I, II and III), see text. (a) Survey of all the experiments for comparison. Note that run 2 (300 °C - initial grain size (IGS) of 50 - 63 μm) lasted about a year and a half. (b) Experiments with small IGS (1 - 5 μm for run 24, 0 - 38 μm for runs 5 and 6, and 5 - 15 μm for all the others runs). (c) Effect of temperature for a given IGS (38 - 50 μm) at 250, 270 and 300 °C for runs 12, 11, 10, respectively. (d) Limited reaction progress at 300 °C for IGS of 100 - 150 μm (runs 1 and 3) and 350 °C for IGS of 38 - 50 μm (runs 7 and 8), respectively.

When reaction progress is plotted as a function of time for experiments that were run to near completion (e.g., runs 2, 22 and 24, Fig. 3.5a), the corresponding curves display an overall sigmoidal form that can be divided into three domains (labeled I, II and III in Fig. 3.5a and 3.5b) that correspond to distinct reaction kinetic regimes. An initial, very rapid kinetic reaction stage (zero stage) is observed in a majority of the experiments (Fig. 3.5); see in particular runs 7 and 8 (Fig. 3.5d). This zero stage is interpreted as an artifact because of the presence of submicrometric particles remaining in the starting olivine powder. This effect is more pronounced for small olivine IGS : this initial reaction stage represents $\sim 5\%$ of the total reaction extent for IGS of 5-15 μm (Fig. 3.5b, run 22), but it is not observed for grain sizes of 100-150 μm (Fig. 3.5d, runs 1 and 3). The serpentinization rate during this initial stage approaches 0.085% per hour for run 22 (IGS 5-15 μm).

In the first stage (I), 20-25% of the reaction is achieved. This stage lasted only 275 h for small IGS (5-15 μm ; e.g., run 22) and up to 9000 h for larger IGS (50-63 μm ; e.g., run 2). These correspond to serpentinization rates of 0.065 and 0.003% per hour, respectively.

The second stage (II), which accounts for $\sim 40\%$ of the reaction, reveals the highest serpentinization kinetics : 0.15 and 0.016% per hour for runs 22 (5-15 μm) and 2 (50-63 μm), respectively.

Finally, the reaction rates progressively decrease during the third stage (III) to rates that tend to zero as the reactions approach completion. Taken together, the three stages identified here define a sigmoidal function that recalls an Avrami-type kinetics law (*see* Appendix 3.3.5).

Reaction rate as a function of grain size

The serpentinization kinetics are strongly grain-size dependent, with higher serpentinization rates for the smallest grain sizes (Fig. 3.5b and 3.5d). For example, after 2000 h of reaction at 300 °C and 500 bars, the reaction extent is of 89% for run 22 (IGS of 5 to 15 μm) and of only $\sim 0.3\%$ for run 1 (IGS 100 to 150 μm). Similarly, 35% of reaction extent is achieved within 400, 6000 and 9400 h for IGS of 5-15, 38-50 and 50-63 μm , respectively. This latter observation shows that the serpentinization kinetics for $\text{IGS} \geq 5 \mu\text{m}$ is inversely proportional to the square of the IGS (i.e., to the initial grain surface).

The kinetics of run 24 (IGS of 1-5 μm) and 22 (IGS of 5-15 μm) are found to be comparable (Fig. 3.5b). Therefore, the inverse squared relationship between serpentinization rate and IGS no longer holds for $\text{IGS} < 5 \mu\text{m}$, although the general sigmoidal shape of the reaction progress time curve is independent of the IGS.

Influence of temperature and NaCl on serpentinization kinetics

In order to study the effect of temperature (at 500 bars) on olivine hydration kinetics (Fig. 3.5c and 3.5d), we performed a series of experiments with IGS in the 38-50 μm range at temperatures of 250 °C (run 12), 270 °C (run 11), 300 °C (run 10) and 350 °C (run 7 and 8 : the results of these two runs are averaged for the kinetic analysis). None of these experiments reached completion (Fig. 3.5c and 3.5d). During Stage I, the reaction

rates calculated assuming a linear progress of the reaction, are found to equal 4.91, 5.96, 6.86 and 0.15% per 103 h for experiments carried out at 250 °C, 270 °C, 300 °C and 350 °C, respectively. These rates show an asymmetric bell-shaped curve dependency as a function of temperature. The highest reaction kinetics are achieved at ~ 300 °C, that is, at the bell curve maximum (see Appendix 3.3.5).

Experiments conducted with NaCl (runs 3 and 5) yielded kinetics that are comparable to those measured for the experiments conducted in pure water. Consequently, the influence of NaCl on the kinetics is of second order in comparison to the effect of grain size and temperature.

Microstructures of olivine in experimental samples : dissolution and fracturing

Examination of unreacted olivine grains by SEM shows that some grains display a few fractures. SEM images of residual olivine grains in the run products shows a much higher density of cracks. These cracks are clearly visible on secondary electron images since they were the locus of enhanced dissolution (Fig. 3.6a). Cracks cutting through the olivine grains are also observed on polished sections ; in some instances, they split the grains into independent domains (Fig. 3.6b). Grain splitting could result from a hierarchical fracturing of the grains where newly created surfaces were exposed to dissolution, and then refractured. It cannot be excluded that fracturing preferentially occurred at preexisting cracks (crushed olivine) which were not necessarily observed by SEM.

Detailed inspection of grain surfaces after ultrasonic cleaning (Fig. 3.6c, 3.6d, 3.6e and 3.6f) shows two types of surface roughness. Some olivine surfaces are smooth and devoid of any visible dissolution features at the submicrometric scale. Others surfaces are characterized by the presence of abundant etch pits (Fig. 3.6a and 3.6b). These dissolution features evolve, with increasing reaction progress, from isolated conical etch pits to network of polyhedral, and pyramidal mounts (Fig 3.6a, 3.6b and 3.6c). Ultimately, the olivine surface displays a mammillated (sawtooth) topography (typically for reaction progresses greater than $\sim 20\%$ (Fig. 3.6d) (Gravenor and Leavitt (1981)). These topographical features have dimensions that attain 10 μm . From a geometrical point of view, mammillated surfaces can be approximated as a network of pyramids with amplitudes of 2.5 to 5 μm , with square bases 5 μm on a side. On the basis of this, the formation of these structures results in a theoretical increase in surface area of ~ 200 to 300%.

Morphological analysis of olivine from SEM images

Etch pit cross sections artificially produce numerous small olivine grains with sizes ~ 1 μm (Fig. 3.4b). As a consequence, two populations of apparent olivine grains with distinct sizes are observed in thin sections of samples where etch pits were formed : grains with sizes comparable to the IGS and submicrometric grains attributed to crosscut etch pits. Fig. 3.7 shows that these two populations are observed in nearly all of the experiments. In experiments with the larger IGS (runs 10, 2, 7 and 8), a third population of grains was found with sizes intermediate between etch pit-associated sizes (~ 1 mm), and IGS. For experiments having an IGS of 38-50 μm , the mean apparent grain diameter (\bar{D}_{app}) is 21 μm in run 8 whereas it decreases to 7 μm for run 7 which lasted 2.5 times

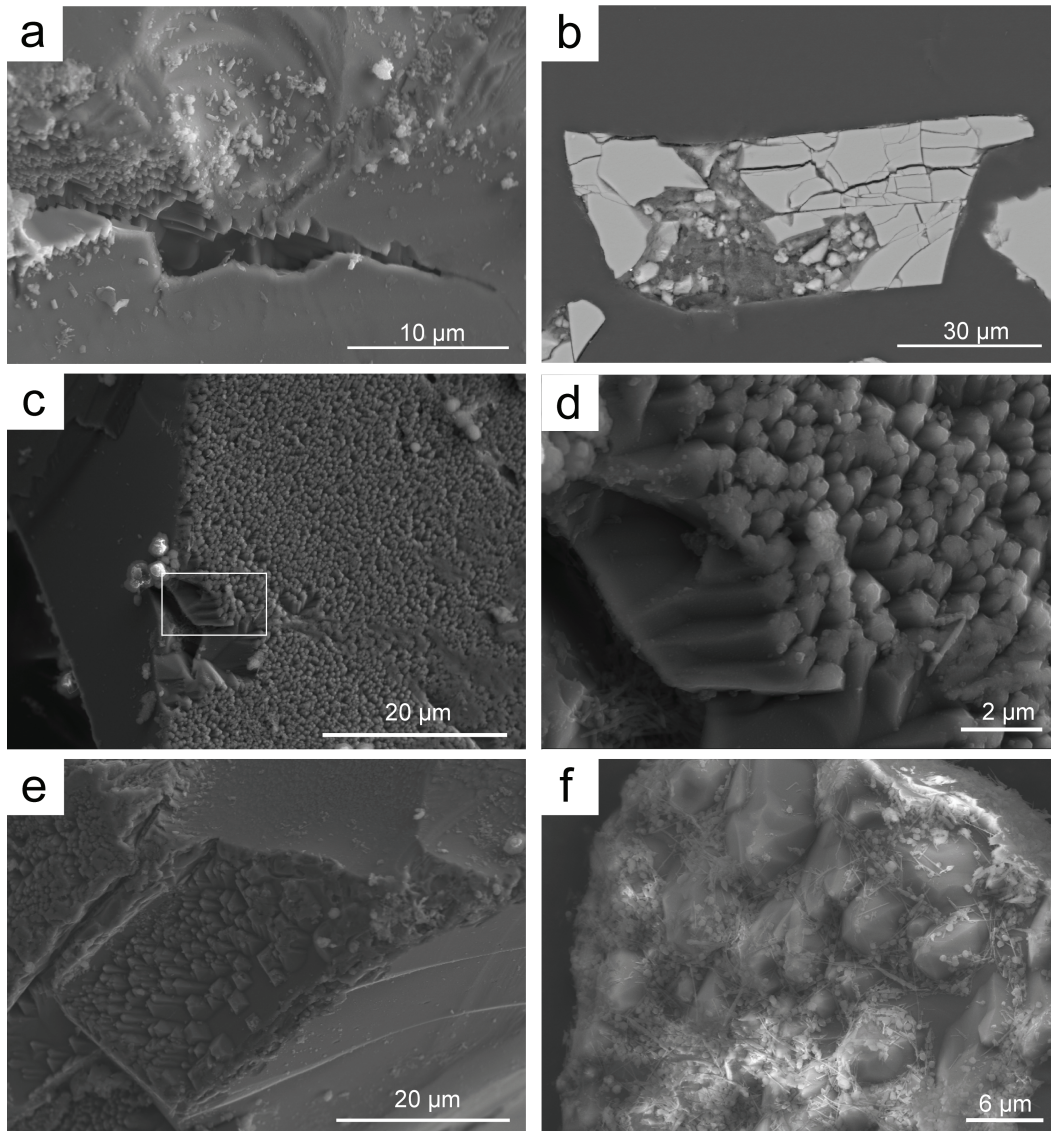


Figure 3.6 – Microstructures of reacted olivine : cracks in (a) and (b) and etch pits in (c), (d), (e) and (f). (a) Etch pits on a fracture surface in run 1. (b) Highly fractured grain from run 7. The fracture distribution is consistent with hierarchical fracturing. Note that the main olivine grain is replaced in its center with reaction products. (c) and (d) Polyhedral surface features corresponding to deep etch pits (run 1). (e) Pyramidal etch pits (run 1). Note that in (c) and (e), etch pits do not develop on every olivine surface. (f) Mammillated surface features (run 11). Note that serpentine is still present at the grain surface despite ultrasonic treatment.

longer. Olivine grains of run 7 appear to be highly fractured (Fig. 3.6b). Fracturing could be responsible for the grain size decrease observed in this run (and in run 10, Fig. 3.7g).

The role of fracturing in creating new reactive surface area was investigated by examining its effect on serpentinization kinetics ($\zeta = f(t)$, Fig. 3.8) retrieved for run 2 (50-63 μm), run 10 (38-50 μm) and run 22 (5-15 μm). As a first-order approximation, the ki-

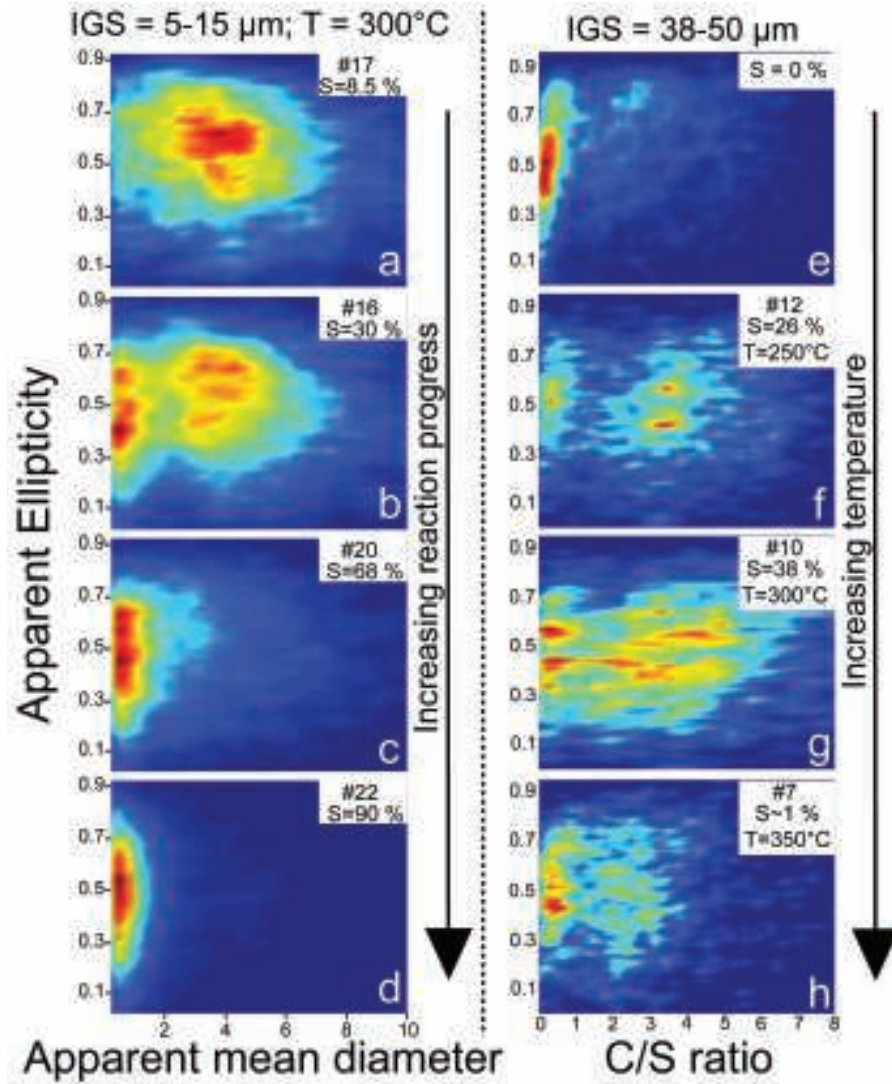


Figure 3.7 – Density diagram of apparent ellipticity as a function of the apparent mean diameter (\bar{D}_{app}) or of the apparent contour/surface area ratio (C/S) obtained after statistical analysis of olivine sections from BSE images. S and T refer, respectively, to reaction progress and run temperature. (a-d) Ellipticity vs. \bar{D}_{app} for runs 7, 16, 20 and 22 with increasing reaction progress. A decrease in the grain size is observed and, notably, the formation of grains with two distinctive sizes (clearly visible on (b)). (e-f) Ellipticity vs. apparent contour/surface area ratio (C/S) for IGS of 38 - 50 μm (runs 8, 12, 10 and 7). C/S retrieved from image analysis as a proxy of the grain size. Compared to \bar{D}_{app} , C/S tends to cluster the grains of larger diameter and yields a better graphical representation of the grain size distribution for small IGS.

netics were found to be inversely proportional to the initial surface area. Consequently, to study second-order effects on the reaction kinetics, the rate of serpentinization ($\frac{\partial \zeta}{\partial t}$) was normalized to the initial specific surface area calculated from the IGS assuming spherical grains. It was then plotted as a function of ζ (Fig. 3.8b). The corresponding

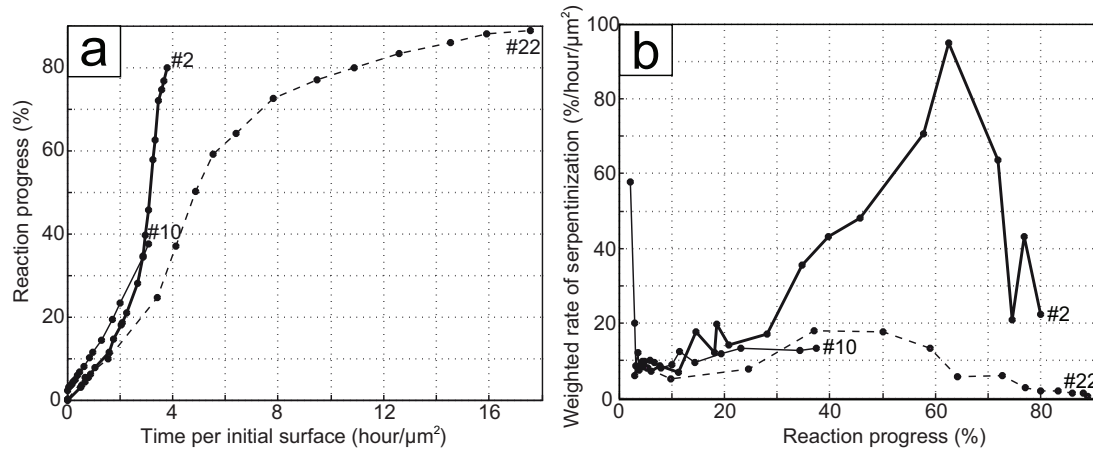


Figure 3.8 – Comparison of kinetics of serpentinization normalized to the initial grain surface. #2, #10 and #22 refer to run 2 (50 - 63 μm), run 10 (38 - 50 μm) and run 22 (5 - 15 μm), respectively. (a) Reaction progress as a function of time per olivine grain surface area. (b) Rate of serpentinization (% reaction/hour/μm²) as a function of reaction progress (%).

curves display a bell shape consistent with the sigmoidal shape of the $\zeta = f(t)$ function (Fig. 3.8). The maximum normalized rate of run 2 is five times greater than that of run 22. This difference can be interpreted as the effect of fracturing in run 2 which involved larger olivine grains.

In order to quantify the effect of grain fracturing on the creation of new reactive surface area, the mean diameter of residual olivine grains (Tab. 3.1) was compared to the mean grain diameter of the unreacted powder. A weighted mean of the grain diameter (WMD) was used to remove the contribution of artefact grains associated with etch pit cross sections. For small IGS (5 - 15 μm, initial WMD = 7.3 μm), the smallest WMD is 6.2 μm for an experiment having reached 89% reaction extent (run 22). This decrease is small and can be merely accounted for by mineral dissolution alone. In experiments with larger IGS (38 - 50 μm, initial WMD = 37.6 μm), however, a stronger decrease in WMD is observed. WMD drops by 27% in run 7 that is characterized by ~ 1% reaction progress. Considering this very low reaction progress, the decrease in WMD in run 7 cannot be attributed to mineral dissolution only, and grain fracturing must be the dominant grain size reduction process.

Microstructure of serpentinized peridotite samples from the South West Indian Ridge

Two samples with a typical serpentine mesh texture were studied. The olivine composition determined with EDX is Fo_{90.5}-Fo₉₁. The degree of serpentinization deduced from image analysis on ~ 1 mm² olivine-rich domains, is 83 % ± 3 % and 80 % ± 3 % in samples EDUL-DR25-3-1 and EDUL-DR25-7-5, respectively. The serpentine mesh surrounding the olivine relicts is consistent with literature descriptions of partially

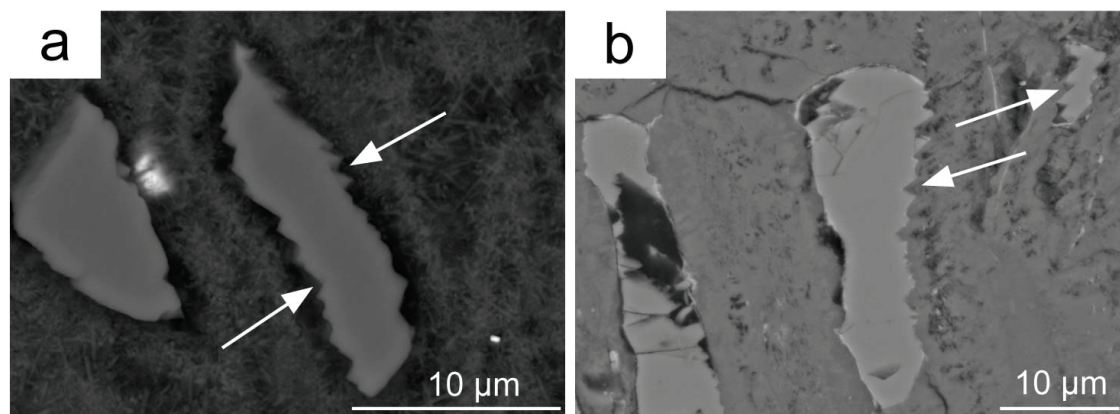


Figure 3.9 – BSE images of thin sections across residual olivine grains in experimental products from run 5 (a) and in serpentinized abyssal peridotite sample EDUL-DR25-03-01 (b). Arrows point towards the jagged contours of olivine grains. These indentations are interpreted as cross-sections of mamillated etch pits (Velbel, 2009) similar to those shown on olivine grain surfaces in Fig. 3.7.

serpentinized abyssal peridotites (Dilek et al., 1997 ; Andreani et al., 2007). It is characterized by fractures filled with lizardite (determined on the basis of Raman spectra) which separate and partition the original olivine grains. The contact between olivine and serpentine is either sharp or display indentations, 1 to 10 μm in size (Fig. 3.9b), similar to those observed in our experimental products (Fig. 3.9a). They are interpreted, following Velbel (2009), as mammillated surfaces related to etch pit formation.

3.3.4 Discussion

The rate limiting processes

In our experiments, the serpentinization rate is found to be proportional to the geometric surface area of the starting material olivine down to an initial grain size of $\sim 5 \mu\text{m}$. Residual olivine surfaces display dissolution features, the size and the morphology of which evolve with serpentinization progress. This strongly suggests that olivine dissolution was the rate-limiting process for serpentinization in our experiments. To test this interpretation, the kinetic data retrieved for these experiments were compared to simulations of olivine dissolution at 300 °C and 500 bars using dissolution rates from the literature (Wogelius and Walther, 1992 ; Blum and Lasaga, 1988 ; Pokrovsky and Schott, 2000 ; Chen and Brantley, 2000 ; Rosso and Rimstidt, 2000 ; Oelkers, 2001 ; Hänchen et al., 2006). For these simulations, we used the CHESS code (van der Lee and De-Windt, 2002) and an initial surface area of olivine determined using either a geometrical approximation (spherical grains of fixed diameter : 57 μm) or an estimated BET area based on a BET-grain diameter correlation determined by Brantley and Melott (2000). These simulations all yielded dissolution kinetics that are orders of magnitude higher than the olivine serpentinization kinetics determined in the present study (Fig. 3.10).

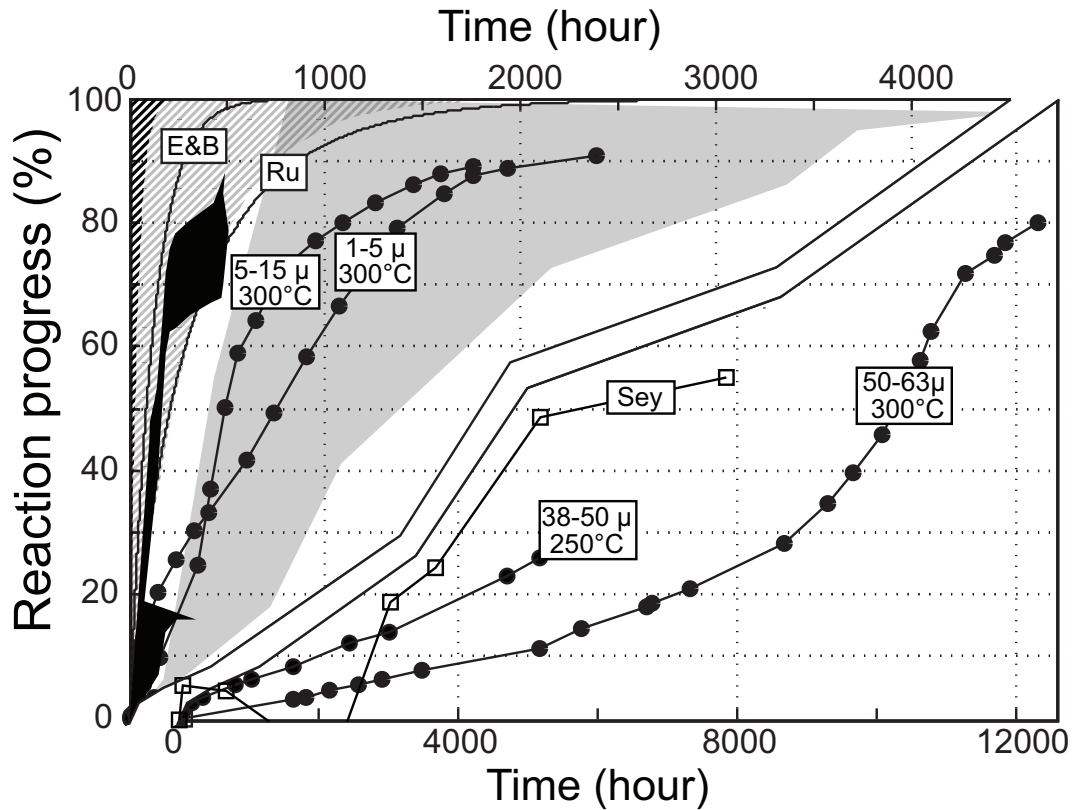


Figure 3.10 – Comparison between serpentinization kinetic data from this study and from the literature. The conditions of our experiments (initial grain size (IGS) and temperature) are indicated on the curves. The hatched areas (top left) correspond to modeled dissolution of olivine using CHES. Two configurations of the reactive surface area for IGS of 57 μm are considered : BET-derived surface area (black) and geometric surface area (grey), see details in text. Black area refers to data for synthetic forsterite powders between 210 and 245 $^{\circ}\text{C}$ from Martin and Fyfe (1970). Ground natural peridotite with IGS of 50 - 100 μm at 200 $^{\circ}\text{C}$ are from Seyfried et al. (2007) (squares and « Sey ») and with IGS of $\sim 1 \mu\text{m}$ at 300 ± 50 $^{\circ}\text{C}$ are from Marcaillou et al. (2011) (grey area). The kinetics law used in numerical modeling by Emmanuel and Berkowitz (2006) (« E&B ») and Rudge et al. (2010) (« Ru ») are also reported for IGS of 57 μm .

This inconsistency may arise from errors due to extrapolating rates determined at far-from-equilibrium conditions at 25 to 150 $^{\circ}\text{C}$ to near-equilibrium conditions at 300 $^{\circ}\text{C}$.

For initial grain sizes below 5 μm (runs 5, 6 and 24), the linear relation between serpentinization kinetics and initial surface area is no longer observed (Fig. 3.5b). Reaction products are also different since (1) chrysotile was produced instead of lizardite (Tab. 3.1) and (2) the morphology and magnetic properties of magnetite indicate a higher degree of crystallinity for this mineral product (Malvoisin et al., 2012 ; see Chapter 2). The reaction process is therefore different when starting with olivine grains smaller than 5

μm . Our interpretation is that olivine dissolution is no longer the rate limiting process. It has been shown that chrysotile crystallization (at 300 °C) requires a higher degree of supersaturation than lizardite crystallization (Grauby et al., 1998 ; Normand et al., 2002). This would indicate an increase of the solution supersaturation in our experiments due to high olivine dissolution rates for IGS less than 5 μm .

Some residual olivine grains are found to be armored by brucite in experiments that exceeded 85 % reaction progress. This armoring is also observed in natural samples (Klein et al., 2009) and may become a rate limiting process at high degrees of reaction progress.

Comparison of our kinetic law with data from previous studies

The kinetics data obtained here are compared to experimental data in the literature (Fig. 3.10). Our results are in good agreement with the results of experiments performed on ground peridotite samples with seawater (Seyfried et al., 2007 ; Marcaillou et al., 2011). Serpentinization experiments of Marcaillou et al. (2011) were performed on fine initial grains ($\sim 1 \mu\text{m}$) and reaction completion was achieved after 2 months at 300 °C. This is in very good agreement with rates derived from our experiment with the smallest IGS (1 - 5 μm) that reached completion after ~ 2.5 months (run 24) and for which olivine dissolution was not the rate-limiting factor. Serpentinization experiments of Seyfried et al. (2007) were performed on peridotite at 200 °C and 500 bars with IGS from 50 to 100 μm , and did not reach completion after 8000 hours. This is also in good agreement with our experiments with IGS of 38 - 50 μm and 50 - 63 μm (Fig. 3.10). Furthermore, Marcaillou et al. (2011) and Seyfried et al. (2007) showed that olivine is the most abundant phase in their powder peridotite sample (76 mol % and 62 vol % respectively). Marcaillou et al. (2011) and Okamoto et al. (2011) also showed (2) that natural olivine reacts faster than pyroxene with seawater at 300 °C / 300 bars and deionized water at 250 °C / vapor-saturated pressure, respectively. These are the reasons why data collected on olivine hydration (this study) are in accord with data acquired on ground natural peridotite samples at temperatures between 200 and 350 °C.

The most extensively used serpentinization rate law is that of Martin and Fyfe (1970) (e.g., Allen and Seyfried, 2004 ; Emmanuel and Berkowitz, 2006 ; Delescluse and Chamot-Rooke, 2008 ; Iyer et al., 2010). It was established for synthetic forsterite with grain sizes of 58 - 79 μm . The results of Martin and Fyfe (1970) were confirmed by the data collected on synthetic forsterite by Wegner and Ernst (1983). The dependency of the serpentinization rate with temperature (i.e., asymmetric bell shape with a maximum serpentinization temperature of ~ 300 °C) found by Wegner and Ernst (1983) is confirmed in our study. However, our results differ slightly from the symmetric bell curve with a peak temperature of 260 °C observed in Martin and Fyfe (1970).

The time period needed to reach $\sim 70\%$ of serpentinization is of 8 days at the peak temperature in Martin and Fyfe (1970). For an equivalent grain size and at the peak temperature (300 °C, run 2), 70% of serpentinization is only reached after 470 days in the present study. Consequently, the rate of serpentinization found here is approximately 60 times slower than that reported in Martin and Fyfe (1970) (Fig. 3.10). These authors did point out a discrepancy between the kinetics that they derived for runs with synthetic

forsterite and the kinetics that they obtained for natural olivine with similar initial grain sizes, which were 2 to 3 times slower. A possible reason for this difference is the use of synthetic olivine (Martin and Fyfe, 1970) instead of natural San Carlos olivine, whose grain size was controlled more precisely. On the other hand, the present study shows that olivine alteration is no longer a simple function of IGS for sizes below 5 μm . Differences in olivine composition and, in particular, the absence or presence of a FeO component is another possible source for this discrepancy (e.g., which in turn may be related to the production, or not, of magnetite).

Moreover, the high rates of serpentinization reported in Martin and Fyfe (1970), Wegner and Ernst (1983), and in this study for IGS below 5 μm , are associated with the production of chrysotile whereas lizardite is the main polymorph produced at mid-ocean ridges (Caruso and Chernosky, 1979; Wicks and Plant, 1979; Andreani et al., 2007). Therefore, in addition to the problem associated with the size dependency of such high kinetic data (see above), their extrapolation to the serpentinization of olivine in oceanic peridotites may be questionable.

From experiments to nature

Since the rate of olivine dissolution is directly related to its reactive surface area, the sigmoidal shape of the kinetic law derived in this study suggests that reactive surface area is created in the course of olivine serpentinization. This is consistent with residual olivine textures with etch pits and cracks, two features which promote the creation of new reactive surface area (MacDonald and Fyfe, 1985; Lüttge, 2005; Fletcher et al., 2006; Røyne et al., 2008; Kelemen and Matter, 2008; Iyer et al., 2008; Rudge et al., 2010; Okamoto et al., 2011).

Velbel and Ranck (2008) and Velbel (2009) described the formation of etch pits on olivine surfaces during low-temperature weathering and argued that etch pits do not form in the course of oceanic serpentinization, which is a higher temperature process (Velbel, 2009). Abundant etch pits with different morphology and sizes were however clearly observed in the present study and during alteration of olivine in King et al. (2010) (and also probably in Moody (1976) in Fig. 4 even if they were interpreted differently). As shown here, olivine grains in samples of the Southwest Indian Ridge (Fig. 3.9) also exhibit mammillated surfaces. Etch pits in experimental and natural samples have comparable sizes of 1 - 10 μm . Etch pitlike indentations on olivine grains are also found in orogenic peridotite samples serpentinized during the exhumation of the Sulu ultrahigh-pressure metamorphic belt (Fig. 2b in Liu et al., 2010). This suggests that etch pit formation during serpentinization is a common feature. The similarity between reaction textures of olivine in natural samples and in our reaction products further suggests that the surface-dependant kinetics determined experimentally for initial olivine grain sizes $\leq 5 \mu\text{m}$ can be applied to natural serpentinization. However, this implies recognition of some critical differences that may influence the results, in particular petrological properties such as the variability and evolution of the iron content in hydrous minerals and of the mineralogy in the abyssal peridotites, which suggest changing thermochemical conditions during natural serpentinization. The present experimental dataset reproduces fundamental natural characteristics such as olivine dissolution features and lizardite crystallization, as well as

it accounts for the effects of temperature and grain size. We suggest that future research address the dependency of the reaction kinetics with the solution composition (e.g. pH, silica activity, redox) and water activity (e.g., Gasc et al., 2011). The effect of pressure on serpentinization reaction kinetics is expected to be small compared to that of temperature, at least in the pressure range of oceanic hydrothermal alteration. However, the present results may not apply to serpentinization at the high pressures associated with subduction zones where antigorite is expected to form in lieu of lizardite, anyway.

3.3.5 Appendix A : Rate law function for the serpentinization of San Carlos olivine : mathematical expression

The entire set of raw experimental data including the mass of magnetite produced and reaction progress are given as supplementary material (Tab. 3.2 and 3.3). Corrected reaction progress data are also given therein ; the corrections include (1) the removal of the first reaction stage (O), interpreted as an experimental artefact, and (2) the scaling of our data to maximum reaction progress of 100 % instead of ~ 90 %, i.e. the maximum reaction progress due to olivine armored by brucite.

3.3.3 Article : Serpentinization of oceanic peridotites : 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration

Run	IGS	T	t	MM	RP	CRP	Run	IGS	T	t	MM	RP	CRP	Run	IGS	T	t	MM	RP	CRP
1	100-150	300	1685	0.012	0	0	1	100-150	300	1685	0.012	0	0	1	100-150	300	1685	0.012	0	0
			1851	0.074	0.2	0.2					49	0.056	0.6	0.3				51	0.011	0.1
			2183	0.061	0.1	0.2					113	0.048	0.5	0.2				146	0.056	0.7
			2608	0.123	0.3	0.3					202	0.128	1.3	1.1				214	0.058	0.7
			2935	0.139	0.3	0.4					292	0.194	2	1.9				304	0.063	0.8
			3511	0.213	0.5	0.5					357	0.226	2.4	2.3				375	0.064	0.8
2	50-63	300	0	0.002	0	0					427	0.232	2.4	2.3				451	0.071	0.9
			1659	0.297	3	3.3					523	0.28	2.9	2.9				522	0.081	1
			1826	0.339	3.4	3.8					586	0.295	3.1	3.1				579	0.084	1.1
			2157	0.438	4.4	4.9					677	0.318	3.3	3.3				653	0.088	1.1
			2583	0.54	5.5	6					728	0.316	3.3	3.3				773	0.087	1.1
			2910	0.61	6.2	6.8					817	0.359	3.8	3.8				889	0.092	1.2
			3486	0.763	7.7	8.5					865	0.39	4.1	4.2				1064	0.095	1.2
			5192	1.12	11.3	12.5					956	0.399	4.2	4.3				1256	0.099	1.3
			5788	1.44	14.6	16					1005	0.402	4.2	4.3				1548	0.102	1.3
			6721	1.785	18.1	19.9					1099	0.437	4.6	4.7				2011	0.105	1.3
			6795	1.829	18.5	20.4					1165	0.444	4.6	4.8				2247	0.11	1.4
			7330	2.058	20.8	22.9					1257	0.468	5	5.1				2582	0.116	1.5
			8701	2.773	28.1	30.9					0	0.002	0	0				0	0.004	0
			9300	3.42	34.6	38.1					66	0.005	0	0				71	0.222	2.2
			9679	3.918	39.7	43.6					129	0.004	0	0				147	0.303	2.9
			10088	4.515	45.7	50.2					217	0.004	0	0				221	0.336	3.3
			10639	5.696	57.7	63.4					307	0.005	0	0				276	0.372	3.6
			10803	6.169	62.5	68.7					371	0.006	0	0				351	0.403	3.9
			11285	7.101	71.9	79					441	0.005	0	0				472	0.456	4.4
			11696	7.363	74.6	81.9					537	0.007	0	0				574	0.509	5
			11867	7.586	76.8	84.4					600	0.008	0	0				751	0.604	5.9
			12324	7.897	80	87.9					690	0.057	0.2	0.2				929	0.694	6.7
3	100-150	300	0	0.001	0	0					741	0.068	0.3	0.3				1221	0.817	7.9
			1590	0.12	0.2	0.3					813	0.076	0.3	0.3				1684	1.038	10.1
			1757	0.132	0.3	0.3					862	0.077	0.3	0.3				1918	1.191	11.6
			2088	0.162	0.3	0.4					953	0.083	0.3	0.3				2501	1.487	14.5
			2514	0.18	0.4	0.4					1002	0.083	0.3	0.3				3312	2.002	19.5
			2841	0.217	0.4	0.5					1097	0.084	0.4	0.4				3860	2.388	23.2
			3418	0.241	0.5	0.5					1163	0.087	0.4	0.4				5561	3.538	34.4
5	0-38	300	0	0.001	0	0					1255	0.094	0.4	0.4				6016	3.856	37.5
			1550	4.99	75.4	82.9					1852	0.109	0.5	0.5						
											2784	0.122	0.5	0.5						
											3436	0.13	0.5	0.5						
											4810	0.143	0.6	0.4						
											5409	0.151	0.6	0.4						
											6223	0.163	0.7	0.5						

TABLE 3.2 – Results of the experiments 1 to 10. IGS, T, t, MM, RP and CRP refer to the initial grain size in μm , the temperature in $^{\circ}\text{C}$, the time in hour, the mass of magnetite in mg, the reaction progress in % and the corrected reaction progress in %.

3.3.3 Article : Serpentinization of oceanic peridotites : 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration

Run	IGS	T	t	MM	RP	CRP	Run	IGS	T	t	MM	RP	CRP
11	38-50	270	0	0.003	0	0	21	5-15	300	0	0.014	0.1	0
			76	0.14	1.4					215	0.706	7.1	6.8
			148	0.211	2.1					596	1.79	17.9	18.8
			204	0.229	2.3		22	5-15	300	0	0.005	0.1	0
			279	0.256	2.5	0.9				67	0.337	5.3	3.8
			399	0.293	2.9	1.3				156	0.623	9.9	8.9
			514	0.35	3.5	2				344	1.554	24.6	25.4
			690	0.422	4.2	2.8				413	2.332	36.9	39.2
			868	0.485	4.8	3.5				487	3.166	50.2	54
			1160	0.587	5.8	4.6				554	3.726	59	64
			1623	0.726	7.2	6.1				642	4.046	64.1	69.7
			1858	0.819	8.1	7.2				784	4.583	72.6	79.2
			2442	1.028	10.2	9.5				947	4.858	77	84.1
			3254	1.441	14.3	14.1				1090	5.041	79.8	87.3
			3802	1.759	17.4	17.6				1259	5.258	83.3	91.2
			5504	2.892	28.6	30.1				1454	5.429	86	94.2
			5959	3.272	32.4	34.3				1593	5.555	88	96.4
12	38-50	250	0	0.003	0.1	0				1755	5.612	88.9	97.5
			78	0.034	0.9		24	1-5	300	0	0.031	0.3	0
			198	0.092	2.5					44	1.158	11.6	12.5
			347	0.129	3.5	1.5				141	2.035	20.5	22.2
			812	0.195	5.3	3.5				234	2.554	25.7	28
			1052	0.232	6.3	4.6				330	3.018	30.3	33.1
			1651	0.308	8.4	7				403	3.291	33.1	36.1
			2465	0.446	12.1	11.2				597	4.138	41.6	45.5
			3019	0.516	14	13.3				737	4.889	49.1	53.8
			4722	0.84	22.8	23.2				901	5.79	58.2	63.8
			5180	0.949	25.8	26.5				1074	6.609	66.4	72.9
16	5-15	300	0	0.006	0.1	0				1364	7.865	79.1	86.8
			215	0.636	5.7	3.7				1610	8.412	84.6	92.9
			596	1.273	11.5	10.1				1759	8.698	87.5	96.1
			934	1.902	17.2	16.5				1931	8.815	88.6	97.3
			1460	2.852	25.8	26.2				2390	9.032	90.8	99.7
			1796	3.377	30.5	31.6	25	5-15	270	0	0.005	0.1	0
17	5-15	300	0	0.008	0.1	0				116	0.354	5.2	
			215	0.707	8.7	9.5				230	0.531	7.8	5
20	5-15	300	0	0.006	0.1	0				448	0.81	12	9.7
			215	0.553	6.2	4.9				696	1.101	16.3	14.6
			596	1.249	14	13.6				842	1.323	19.6	18.3
			934	2.212	24.7	25.7				1013	1.735	25.7	25.2
			1460	4.567	51.1	55.1				1469	3.916	57.9	61.9
			1796	6.053	67.7	73.7							

TABLE 3.3 – Results of the experiments 11 to 25. IGS, T, t, MM, RP and CRP refer to the initial grain size in μm , the temperature in $^{\circ}\text{C}$, the time in hour, the mass of magnetite in mg, the reaction progress in % and the corrected reaction progress in %.

Effect of temperature on the serpentinization reaction kinetics

Using runs 7, 8, 10, 11 and 12 (initial grain size, IGS = 38 - 50 μm), the effect of temperature (T in K) on reaction kinetics has been successfully fitted to a function (Fig. 3.11) derived from Transition State Theory as proposed by Lasaga (1981) and Lasaga (1995) :

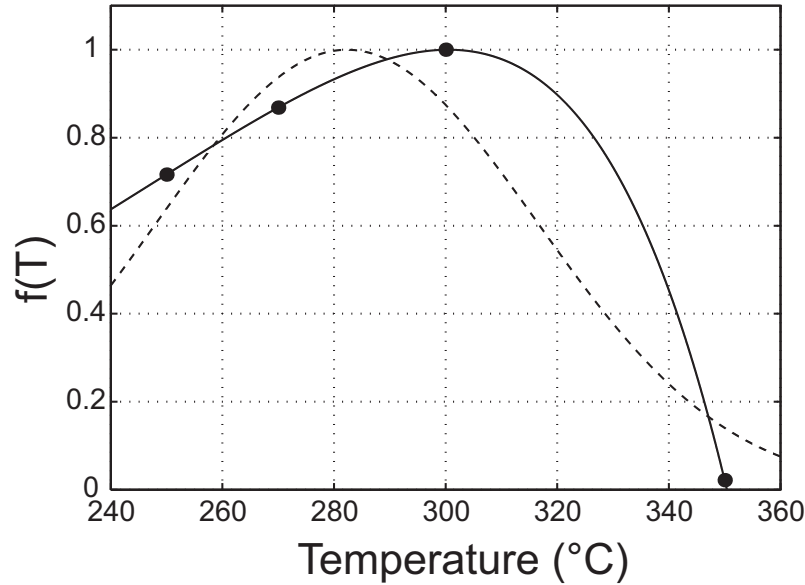


Figure 3.11 – Temperature dependence of the reaction kinetics (1 for maximum rate and 0 for no reaction). Solid circles are data for runs 7, 8, 10, 11 and 12. The solid line is function f_1 and the dashed line is function f_2 (see text).

$$f_1(T) = A \cdot \exp\left(\frac{-b}{T}\right) \cdot \left(1 - \exp\left(-c \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)\right)\right) \quad (3.3)$$

for $T \in [513; T_0]$

The fitted parameters are $A = 808.3$, $b = 3640$ K, $T_0 = 623.6$ K and $c = 8759$ K.

$f_1(T)$ is an asymmetric bell-shaped function which therefore differs from the Gaussian function, $f_2(T) = \exp(-\alpha(T - T_m)^2)$, which was also proposed to fit the data of Martin and Fyfe (1970) by Kelemen and Matter (2008). We, however, fitted our data to a Gaussian function (Fig. 3.11) for comparison, $\alpha = 4.283 \cdot 10^{-4} K^{-2}$ and $T_m = 555.5$ K.

Reaction progress expression

Reaction progresses (ζ) which displays a sigmoidally-shaped function with time (t in hour) are often treated with the Avrami formalism. The plot of the data in a $\log\left(\frac{d}{R^2}\right)$ with $R = IGS/2$ in μm vs. $\log(-\log(1 - \zeta))$ diagram shows, however, that the Avrami formalism does not apply to all IGS (Fig. 3.12 a and c). For IGS of 50 - 63 μm , the sum of two Avrami-type functions would be required. This is consistent with the notion that, at a minimum, two reaction processes operate for the largest olivine IGS, i.e. grain fracturing and dissolution (see section 3.3.3).

The reaction progress vs. time function was thus fitted to a mathematical function inspired by the Avrami formalism (Avrami, 1939) with parameters depending on the

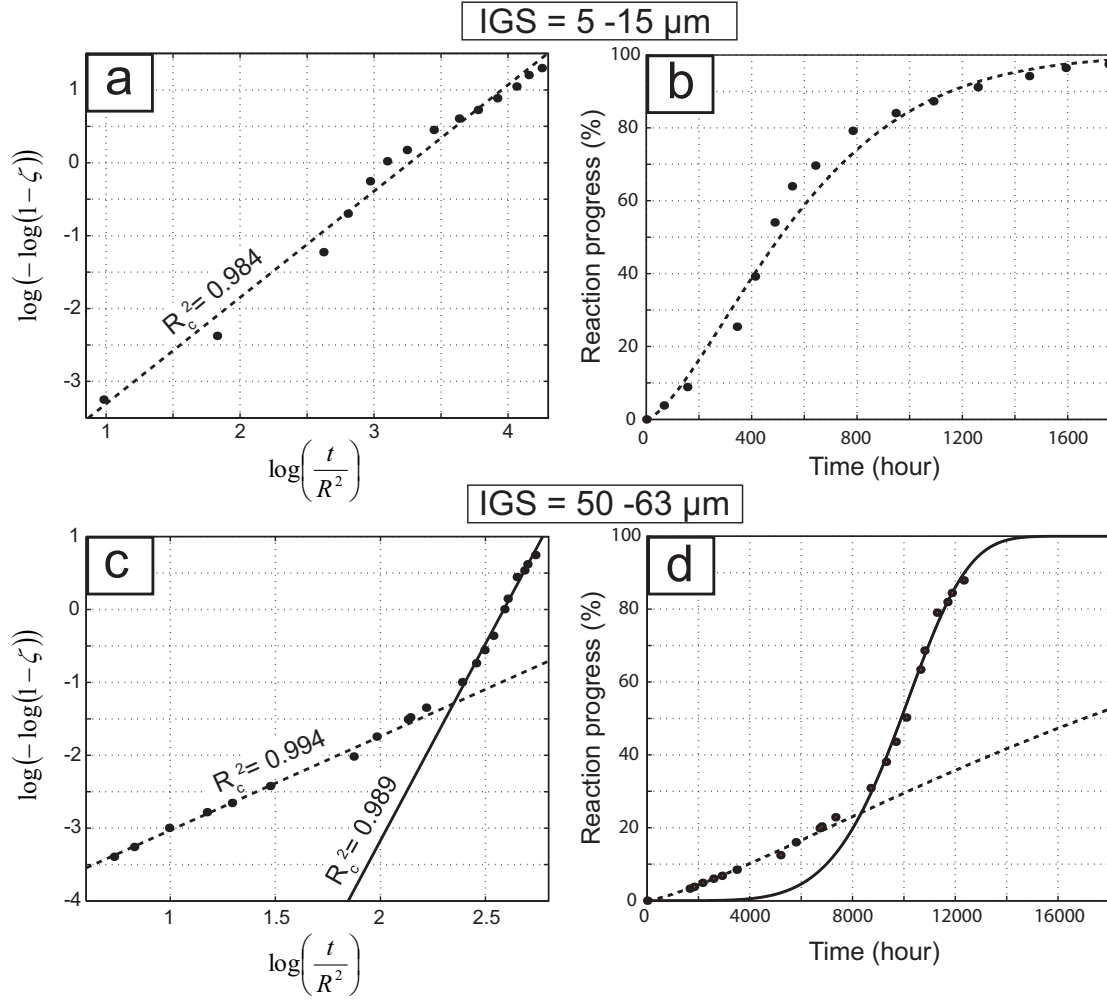


Figure 3.12 – Reaction progress fitting (solid circles) for runs 22 ((a) and (b) ; IGS = 5 - 15 μm) and 2 ((c) and (d) ; IGS = 50 - 63 μm) with Avrami-type functions (dashed line : olivine dissolution as dominant process, solid line : olivine dissolution enhanced by grain fracturing ; see text). (a) and (c) : log-log plots with linear fits and linear correlation coefficients (R_c^2). These fits gives values of $k = 0.008514$ and $n = 1.459$ for (a), of $k = 0.01333$ and $n = 1.289$ for (c) (dashed line) and of $k = 8.561 \cdot 10^{-7}$ and $n = 5.400$ for (c) (solid line). (b) and (d) : corresponding data and Avrami plots for the reaction progress vs. time curves.

IGS (Fig. 3.12 b for $5 \mu\text{m} < \text{IGS} < 50 \mu\text{m}$ and d for $\text{IGS} < 50 \mu\text{m}$). Within each range of IGS, extrapolation to other IGS is achieved with a simple geometrical surface term (R^2 , square radius). Overall, the reaction progress is expressed as follows :

$$\zeta(t, T, R) = 1 - \exp \left(-k f_1(T) \cdot \left(\frac{t}{R^2} \right)^n \right) \quad (3.4)$$

with k and n as Avrami parameters that depend on the IGS (see Fig. 3.12). It should be noted that the corresponding kinetic function does not apply to runs 5, 6 and 24 with

3.3.3 Article : Serpentinization of oceanic peridotites : 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration

an IGS $< 5 \mu\text{m}$, for which the serpentinization processes are different (see main text for discussion).

3.4 Conclusion

Nous avons montré dans ce chapitre l'intérêt de la méthode magnétique pour étudier la dépendance en taille de grain et en température de la cinétique d'hydratation de l'olivine de San Carlos. Plus précisément, cette technique nous donne accès à un suivi « in-situ » de la réaction qui a lui même été relié à des données statistiques sur la microtexture des grains. La vitesse suit une loi de type Avrami et augmente progressivement au début de la réaction via une création de surface réactive associée à la formation de puits de corrosion et de fractures. Plümper et al. (2012) mettent en évidence une boucle de rétroaction positive entre ces deux processus minéralogiques avec la formation de puits de corrosion permettant une localisation de la contrainte à l'origine de la formation de fractures dont les plans peuvent être à leur tour dissous avec une formation de puits de corrosion. Certaines coupes à travers nos produits trempés (Fig. 3.13) suggèrent que cette rétroaction a eu lieu dans nos expériences.

La loi mathématique que nous proposons afin de modéliser la cinétique de la réaction prend en compte l'effet de la taille de grain, de la température et de la formation des microtextures. Par rapport aux études précédentes (Martin et Fyfe, 1970 ; Wegner et Ernst, 1983), cette étude présente les avantages de considérer des réactifs ayant une composition plus proches de celle des minéraux naturels, de reposer sur des processus réactionnels observés dans la nature et de produire de la lizardite, le polymorphe de la serpentine majoritairement formé au niveau des dorsales océaniques. Toutefois, notre loi ne prend pas l'ensemble des variables susceptibles de modifier la cinétique de serpentinitisation puisqu'elle ne permet pas de discriminer les effets respectifs de la pression, du pH, de la présence de pyroxène, ...

Notre étude sur la cinétique repose sur la production de magnétite et donc sur la demi-équation RedOx oxydante de la réaction de serpentinitisation qui permet d'estimer indirectement la production d'hydrogène. Au niveau des dorsales océaniques, la production d'hydrogène a été mise en évidence par des mesures directes (Charlou et al., 2002) et une amélioration de notre protocole expérimental pourrait consister à doser l'hydrogène.

Par la suite, nous nous sommes focalisés sur l'étude de la production d'hydrogène associée à l'oxydation de fer ferreux lors de la réaction de serpentinites en zone de subduction et de laitiers sidérurgiques dans des conditions hydrothermales comparables à celle utilisée dans ce Chapitre. Le modèle thermodynamique est réutilisé pour étudier les serpentinites alors que la méthode magnétique a permis d'estimer la production d'hydrogène lors de la réaction des laitiers sidérurgiques.

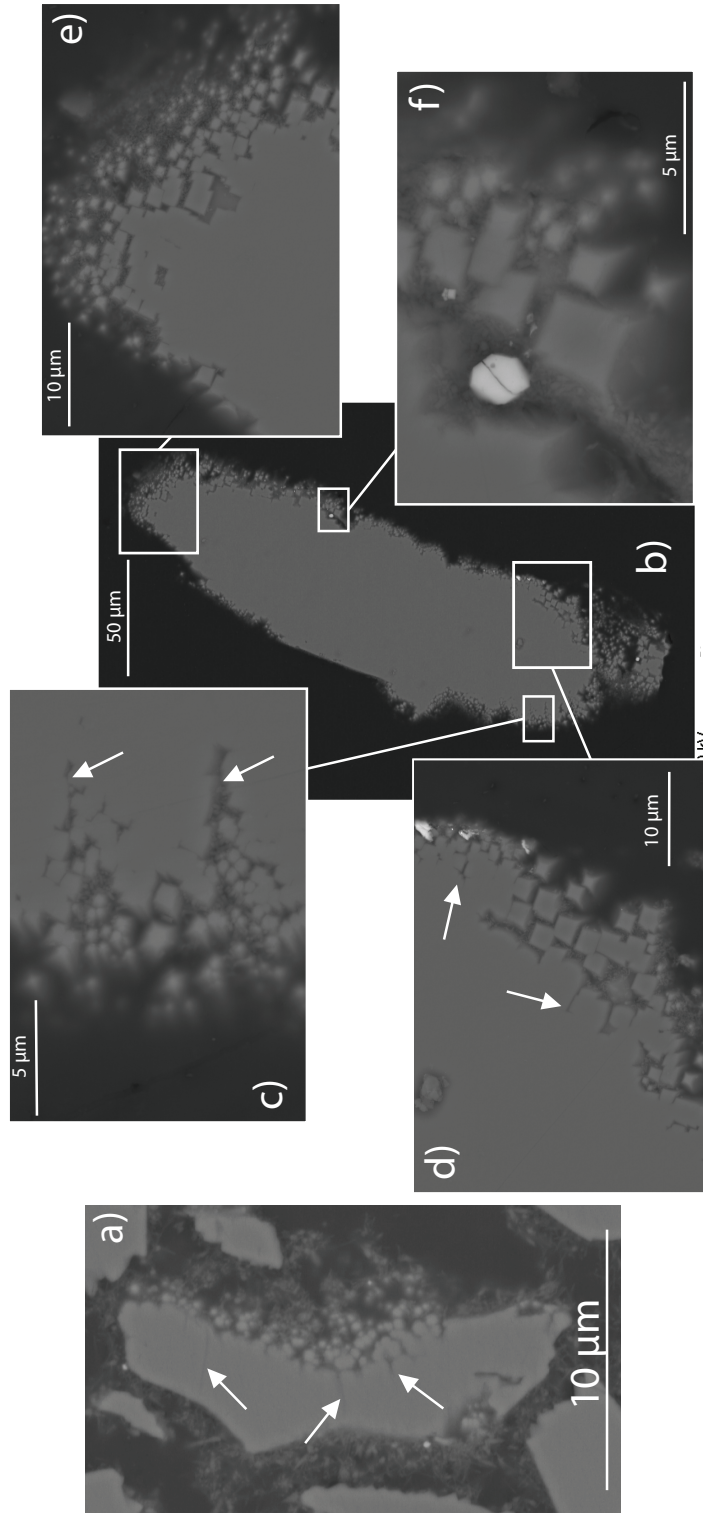


Figure 3.13 – Coupes à travers des grains d'olivine de couleur intermédiaire en cours de serpentinisation (la serpentine est la phase la plus sombre alors que les spots brillants sont des coupes à travers de la magnétite) imagés par microscopie électronique en électrons rétrodiffusés. Les grains d'olivine sont entourés de petits grains apparents marqueurs de la mise en place de puits de corrosion coalescents (surfaces mammellaires). Les flèches blanches pointent vers des fractures qui semblent se développer à partir des puits de corrosion. a) Expérience 21 conduite pendant 25 jours à 300 °C avec des grains de taille comprise entre 5 et 15 μm. b) Produits de l'expérience 1 conduite pendant 146 jours à 300 °C avec des grains de taille comprise entre 100 et 150 μm. Les carrés blancs indiquent des agrandissements de certaines parties du grains (c-f).

Production d'hydrogène associée aux serpentinites en zone de subduction

COMME l'attestent les chapitres précédents, la serpentinisation en contexte océanique produit de l'hydrogène et est donc associée à des milieux réducteurs ayant des fugacités en oxygène de 2 à 4 unités logarithmiques sous le tampon Quartz-Fayalite-Magnétite (QFM). Ces roches serpentinisées peuvent ensuite entrer en zone de subduction où le coin de manteau peut s'hydrater. Les fortes teneurs en H₂O et en CO₂ mesurées dans les laves d'arc suggèrent que la magmatisme associé à cette hydratation implique des fluides oxydants provenant de la déshydratation de la plaque subduite riche en eau et en carbonates (Arculus, 1994 ; Stopler et Newman, 1994). Ces deux composés volatils constituent également des inclusions fluides de xénolithes mantelliques provenant de coins de manteau hydratés (Parkinson et Arculus, 1999 ; Andersen et Neumann, 2001). Finalement, l'augmentation du rapport $\frac{Fe^{3+}}{Fe}$ dans des verres basaltiques associés à des zones de subduction confirme que la fusion du coin de manteau se produit à partir de fluides oxydants ayant une fugacité en oxygène comprise entre 0 et 2 unités logarithmiques au dessus du tampon QFM (Kelley et Cottrell, 2009).

La Fig. 4.1 montre le domaine de stabilité de la serpentine et donc le champ pression - température où la serpentinisation peut avoir lieu. On constate que la réaction peut se produire à basse pression et haute température (cas des dorsales océaniques) mais aussi à haute pression et basse température jusqu'au faciès éclogitique. Ces dernières conditions sont rencontrées au niveau des zones de subduction où des roches mantelliques du panneau plongeant et du coin de manteau interagissent avec l'eau mobilisée suite à la déshydratation des sédiments et des roches hydratées de la croûte océanique subduite (Peacock, 2001 ; Hyndman et Peacock, 2003).

Les zones de subduction sont donc vues comme des environnements oxydés paradoxalement associés à des roches produisant ou ayant produit de l'hydrogène. Plusieurs hypothèses permettent de rendre compte de ce paradoxe :

1. les zones de subduction sont globalement des environnements réducteurs et les études sur leur caractère oxydant n'ont sondé que des fluides quantitativement mi-

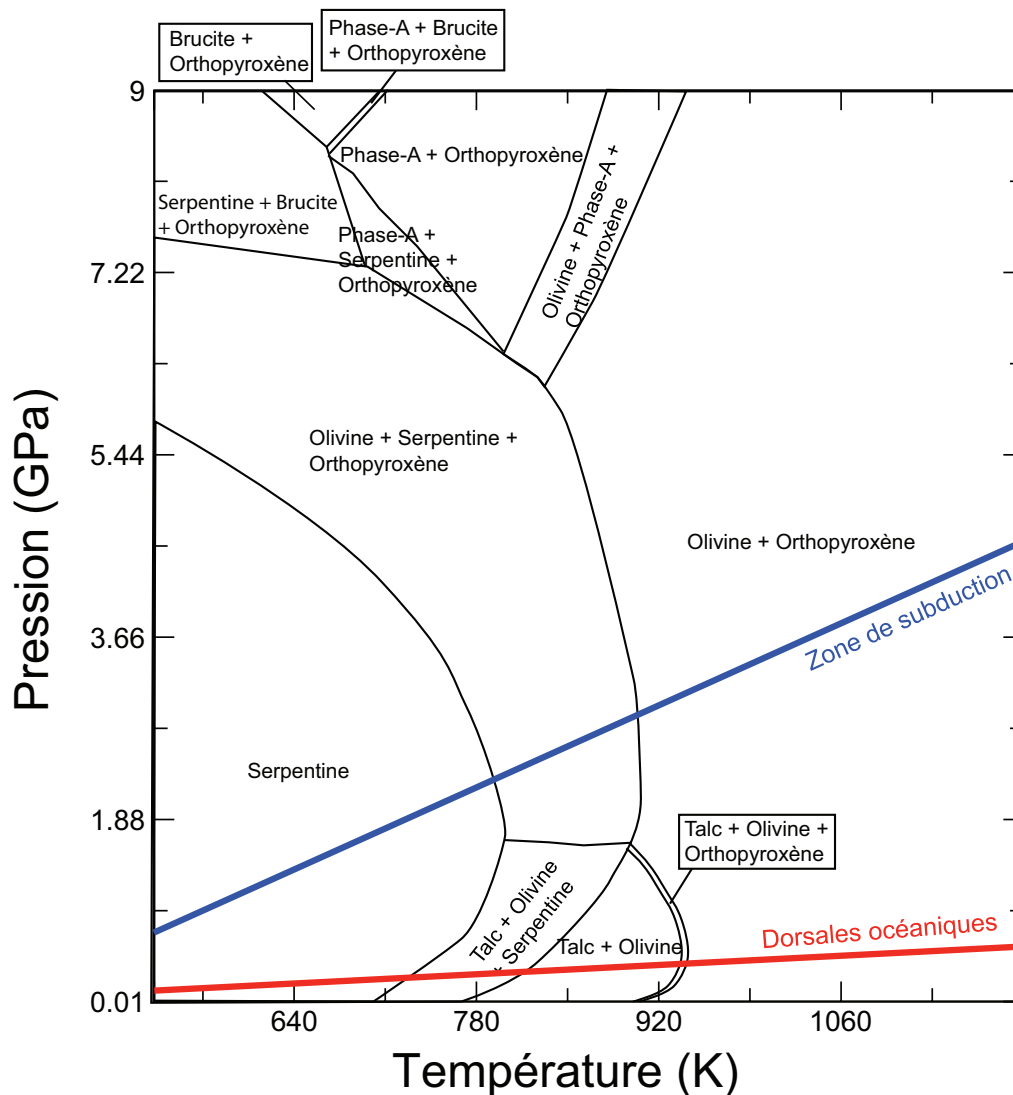


Figure 4.1 – Diagramme de phase dans le système magnésien saturé en eau réalisé avec le programme Perple_X (Connolly, 2005). Les deux gradients métamorphiques rencontrés en zone de subduction (bleu) et au niveau des dorsales océaniques (rouge) sont indiqués. La réaction de serpentinisation peut avoir lieu dans ces deux types de contextes.

noritaires.

2. la réaction de serpentinisation ne produit pas d'hydrogène en zone de subduction (pas d'oxydation du fer ferreux). Certains auteurs comme Evans (2010) proposent que le fer puisse diffuser à travers l'olivine pendant sa serpentinisation aux températures relativement élevées atteintes par la réaction sous haute pression (400 - 600 °C). Ainsi, si la réaction n'est pas complète, la formation d'antigorite purement magnésienne peut être accommodée par une augmentation de la teneur en fer dans l'olivine et ainsi ne pas être associée à la production de magnétite et d'hydrogène.

3. de l’hydrogène est produit par la réaction mais dans des quantités insuffisantes pour imposer un RedOx global faible. Des mesures de composition d’inclusions fluides de péridotites du coin de manteau montrent effectivement la présence de fluides riches en hydrogène et en méthane dans les zones de subduction (Song et al., 2009).

L’hypothèse (1) paraît peu probable car les études sur le caractère oxydant des zones de subduction sont nombreuses et basées en grande partie sur l’étude de laves dont la formation nécessite des quantités de fluides conséquentes (1 à 2 % massique d’eau dans les laves d’arc (Stopler et Newman, 1994)) et non marginales comme c’est le cas pour les inclusions fluides (volume de l’ordre de 10^{-5} μL ; Bodnar, 1983). Même si l’hypothèse (2) est probable, elle n’est pas généralisable à l’ensemble des zones de subduction car elle n’est pas compatible avec les observations d’inclusions fluides riches en hydrogène (Pedretti et al., 1992 ; Song et al., 2009). Il semble donc que de l’hydrogène soit produit de manière « in-situ » par la réaction de serpentinisation en zone de subduction mais dans des quantités trop faibles pour influencer le potentiel RedOx global de ces environnements (qui semble être plutôt gouverné par la présence de sédiments). Dans les étapes précédant la subduction, la réaction de serpentinisation produit des serpentinites (roches serpentinisées) qui ont été à l’équilibre avec des fluides réducteurs et pourraient en avoir gardé certaines caractéristiques. La présence de ces roches en zone de subduction est donc susceptible d’avoir une influence sur la production d’hydrogène. L’étude d’un affleurement en Corse Alpine (Malaspina) nous a permis d’apporter de nouvelles contraintes sur le potentiel réducteur de ces serpentinites au niveau d’une zone de subduction.

4.1 Description de l’affleurement

La Corse Alpine est principalement constituée de roches d’origine océanique (ophiolites ; Faure et Malavieille, 1981 ; Jolivet et al., 1990 ; Malavieille et al., 1998). L’affleurement de Malaspina est situé au niveau de l’une de ces ophiolites et correspond plus précisément à un contact entre des serpentinites et des roches sédimentaires (allant du marbre à la quartzite ; Fig. 4.2). Ce contact est régulier, plissé et cohérent avec l’orientation des strates sédimentaires, ce qui laisse à penser qu’il est le contact original entre les sédiments et les roches d’origine mantellique (Vitale-Brovarone et al., 2011). L’étude conjointe d’éclogites à lawsonite (Lahondère, 1996) et d’aragonite incluse dans des grenats radiaires (Chopin et al., 2008) indique que cette unité a atteint des températures de 400 - 500 °C et des pressions de l’ordre de 1 à 2 GPa.

L’étude approfondie de la zone réactionnelle entre le marbre et la serpentinite montre qu’elle est divisée en trois zones distinctes depuis la serpentine jusqu’au marbre (Fig. 4.2c) :

- une zone indurée blanche d’environ un centimètre d’épaisseur qui résiste bien à

4.4.1 Description de l'affleurement

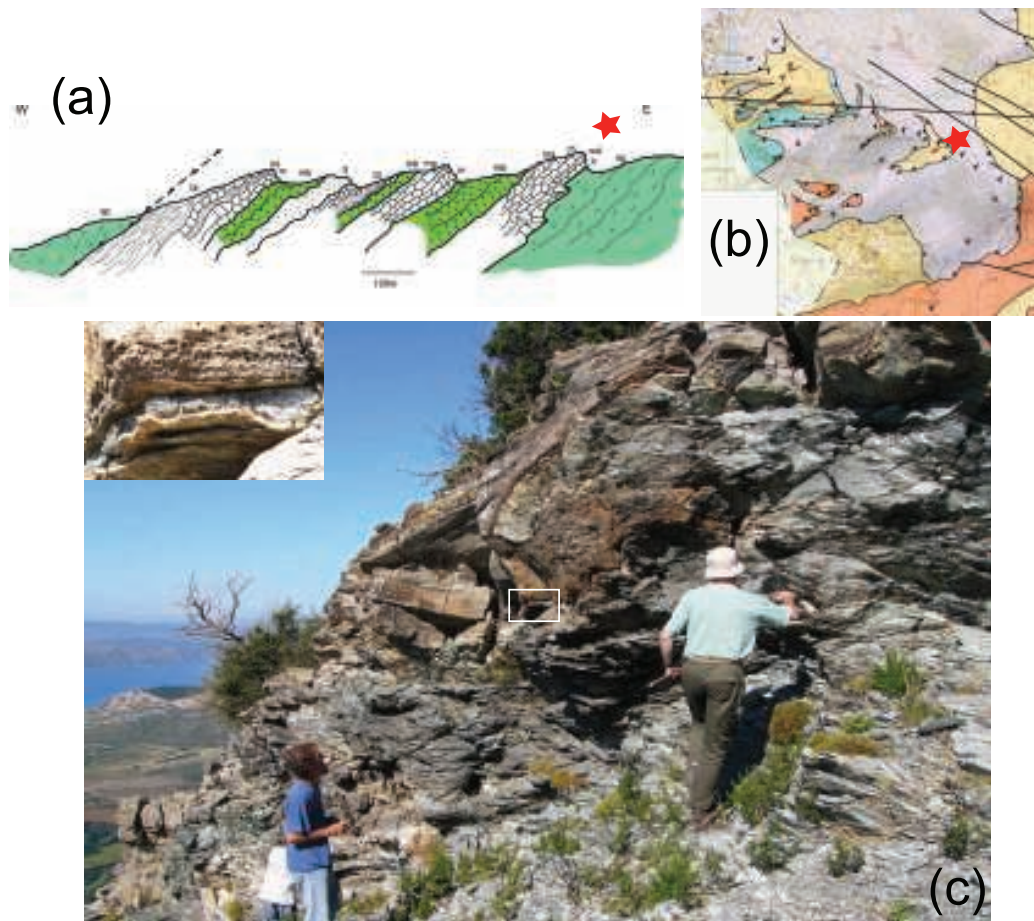


Figure 4.2 – Affleurement de Malaspina. (a) Coupe au niveau de l'unité montrant l'alternance entre serpentinites (vert) et roches sédimentaires (blanc). (b) Carte géologique de l'unité (serpentinites en violet et roches sédimentaires en jaune e en bleu). L'étoile rouge indique la position de l'affleurement. Crédit photo : O. Beyssac (c) Photo de l'affleurement montrant la zone réactionnelle entre la serpentinite en bas et le marbre en haut. Un agrandissement de la zone réactionnelle est montré en haut à gauche. Les trois zones décrites dans le texte y sont bien visibles.

l'érosion (zone Z1)

- une zone grise de 1 à 5 cm d'épaisseur qui est préférentiellement érodée et paraît très homogène minéralogiquement (zone Z2)
- une zone plus épaisse (5 à 20 cm) qui a une texture très comparable à celle du marbre mais qui est plus sombre et s'érode facilement au niveau de certaines phases (zone Z3)

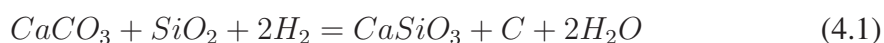
4.2 Etude de l'évolution minéralogique et chimique à travers la zone réactionnelle

Un profil EDS nous a permis de quantifier l'évolution chimique et minéralogique à travers la zone réactionnelle. La serpentinite est composée de serpentine, d'oxydes de fer, de clinopyroxène et de grenat. Le marbre est lui composé principalement d'une alternance de quartz et de calcite ainsi que d'un mica. Les zones définies ci-dessus sont également bien distinctes de par leur composition :

- la zone Z1 est composée quasi exclusivement de clinopyroxène et d'un grenat calcique dont la composition varie de l'andradite ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$) à proximité de la serpentine jusqu'au grossulaire ($\text{Ca}_3\text{Al}_2(\text{SiO}_4)_3$) à proximité de la zone Z2.
- la zone Z2 est principalement monominérale puisque la wollastonite (CaSiO_3) y occupe 90 % du volume. Elle contient également du grossulaire. La présence de wollastonite à des températures aussi faibles est exceptionnelle car ce minéral est classiquement associé au métamorphisme régional ou de contact de haute température où il se forme par déstabilisation des carbonates et formation de CO_2 (Trommsdorff, 1968 ; Ferry et al., 2001).
- la zone Z3 est constituée de bancs dominés alternativement par du quartz et de la wollastonite. Du grossulaire et de la matière carbonée sont également observés dans cette zone.

La disparition du mica dans la zone Z3 est associée à l'apparition du grossulaire. Or, l'aragonite observée par Chopin et al. (2008) est présente sous forme de fibres dans ces grossulaires radiaires. Il semble donc que la zone réactionnelle et les grenats se soient formés dans le champ de stabilité de l'aragonite, c'est-à-dire à haute pression.

Des analyses chimiques de la teneur en carbone dans le marbre et dans la zone Z3 donnent des valeurs moyennes de 0,3 et 4 % massique, respectivement. Couplée à l'apparition de la wollastonite aux dépens de la calcite, cette observation suggère que la réaction suivante a lieu au niveau de la transition entre le marbre et la zone Z3 :



Une modélisation thermodynamique montre que la fugacité en oxygène associée à cette réaction de décarbonatation est très faible (de l'ordre de 1 unité logarithmique sous le tampon QFM). Nous avons également prolongé l'étude thermodynamique à la zone Z1 et obtenu des fugacités en oxygène encore plus faible (comprises entre 3 et 6 unités logarithmique sous le tampon QFM). Il existe donc un gradient négatif de fugacité en oxygène depuis la serpentinite jusqu'au marbre. Des modélisations thermodynamiques détaillées dans l'article sur la composition du fluide indiquent également que ce gradient est porté par un fluide majoritairement composé d' H_2 et de CH_4 .

4.3 Origine du fluide réducteur

Étant donné l'orientation du gradient de fugacité en oxygène et le caractère réducteur des fluides associés aux serpentinites en contexte océanique, la serpentinite est le meilleur candidat pour expliquer la production du fluide réducteur. Pour expliquer la formation de ce fluide, il existe trois possibilités :

1. le fluide est produit sur le plancher océanique et transporté jusque dans la zone de subduction.
2. la réaction de serpentinisation produit de l'hydrogène dans la zone de subduction.
3. un fluide produit par des réactions métamorphiques dans la plaque plongeante s'équilibre avec la serpentinite et produit de l'hydrogène.

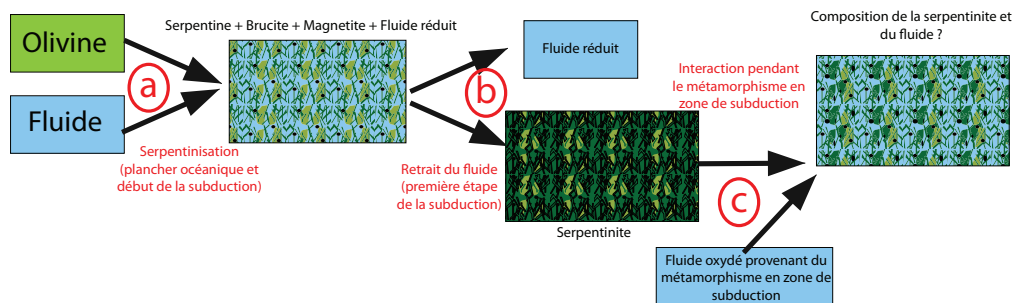


Figure 4.3 – Description schématique de la démarche suivie pour étudier le potentiel réducteur des serpentinites (voir les détails dans le texte).

La première possibilité paraît peu probable étant donné la profondeur à laquelle la réaction a lieu et la grande mobilité de l'hydrogène. De plus, il faudrait alors expliquer pourquoi la zone de réaction ne s'est pas mise en place avant d'atteindre de telles profondeurs. La seconde hypothèse implique une préservation des minéraux primaires de la péridotite à des profondeurs de l'ordre de 15 kbar. Or, la serpentinisation a probablement déjà affecté le massif ophiolitique étudié sur le plancher océanique puis au début de la subduction. En effet, les péridotites se trouvaient depuis leur exhumation au contact des sédiments, donc à faible profondeur, et ensuite à proximité d'une source en eau lors du début de la subduction. D'autres part, les serpentinites observées ne contiennent plus de minéraux primaires (olivine ou orthopyroxène), ce qui suggère que cette réaction est allée à son terme avant d'atteindre les profondeurs de la mise en place du contact. L'hypothèse (3) n'est possible que si les serpentinites conservent un potentiel réducteur en subduction. Ce potentiel a été testé à l'aide du modèle thermodynamique développé dans le Chapitre 2. Le parcours des serpentinites depuis leur formation au niveau des dorsales jusqu'à la subduction a été modélisé comme suit. Premièrement, la composition d'une serpentinite produite par serpentinisation sur le plancher océanique à 300 °C et 500 bars a été calculée (Fig. 4.3a). Puis, le fluide réducteur produit a été extrait (Fig. 4.3b). Finalement, la serpentinite a été équilibrée avec un fluide oxydé (ayant la fugacité en oxygène du tampon QFM) à 450 °C et 5 kbar (la pression ne peut être plus importante avec le modèle utilisé ; Fig. 4.3c).

4.4.3 Origine du fluide réducteur

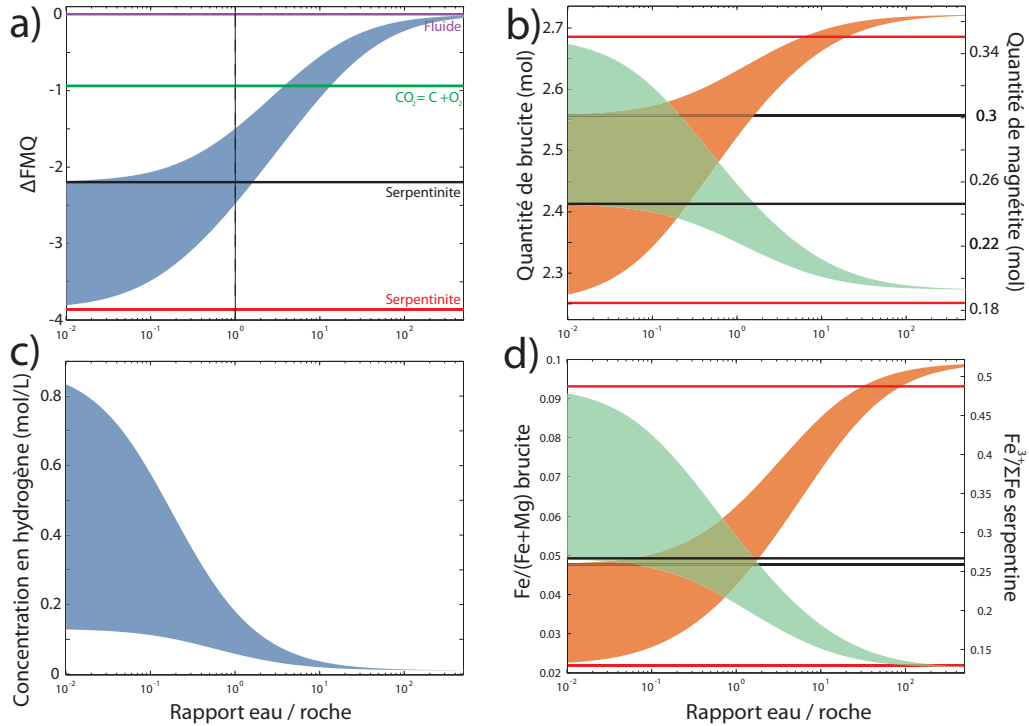


Figure 4.4 – Modélisation thermodynamique de l'influence du rapport eau/roche sur l'équilibration d'un fluide oxydé (sur le tampon quartz-fayalite-magnetite) avec des serpentinites plus ou moins réduites (ayant été à l'équilibre avec des fluides réduits, de 1 à 4 unités logarithmiques sous le tampon QFM). a) Fugacité en oxygène par rapport au tampon QFM. b) Teneur en brucite (vert) et en magnétite (orange). c) Concentration en hydrogène. d) Quantité de fer dans la brucite (vert) et de fer ferrique dans la serpentine (orange).

Les compositions du fluide et des phases formées lors de cette équilibration sont indiquées sur la Fig. 4.4. On constate que cette équilibration produit de l'hydrogène et que les serpentinites ont donc bien un potentiel réducteur.

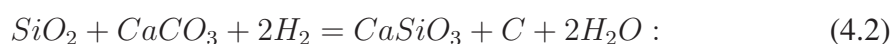
L'hydrogène est produit par l'oxydation du fer ferreux contenu dans la serpentine et la brucite en fer ferrique incorporée dans la magnétite ou la serpentine. Cependant, la fugacité en oxygène diminue rapidement avec l'augmentation du rapport eau / roche. Le potentiel réducteur des serpentinites est ainsi faible mais suffisant pour expliquer la formation de la zone réactionnelle observée ici.

4.4 Article : Low-temperature wollastonite formed by carbonate reduction : a marker of serpentinite redox conditions

Benjamin Malvoisin^{1, 2}, Christian Chopin¹, Fabrice Brunet^{1, 2}, Matthieu Galvez³
Publié à *Journal of Petrology*, en Janvier 2012.

Abstract

In the Alpine blueschist- to eclogite-facies meta-ophiolitic units of northern Corsica, the contact between a serpentinite body and an immediately overlying siliceous marble is remarkable for the occurrence of wollastonite and, on the marble side, a dark halo around the serpentinite. The refolded, continuous contact is a rodingite-type reaction zone with a centimetre-thick nephritic selvage of diopside + andradite/grossular \pm perovskite on the serpentinite side, followed towards the marble by a 1-5 cm thick zone of massive wollastonite (\pm grossular), followed by a 5-20 cm thick dark zone (the halo) consisting of wollastonite + quartz + graphitic material (\pm grossular \pm diopside), with no carbonate. The transition to the overlying wollastonite-free, calcite + quartz-bearing layers is sharp. Considering the stability of calcite + quartz everywhere else in the regional metamorphic series, this low-temperature occurrence of wollastonite (c. 400-450 °C) requires unusual conditions. A clue to its origin is the abundance of graphitic matter with the wollastonite within a few decimetres of the serpentinite body. We interpret this observation as evidence for local reduction of Ca-carbonate to form elemental carbon and wollastonite according to the reaction



A similar carbonate + mica reduction reaction is responsible for the disappearance of phengite and the appearance of grossular + carbon within a narrow zone in the marble above the wollastonite - quartz zone. Textural and solubility considerations suggest that the development of the zonal sequence is an essentially diffusive process. Thermochemical modelling of mineral stability in the successive reaction zones suggests a positive oxygen-fugacity gradient from the serpentinite to the marble ($-6 < \Delta FMQ < -1$), mediated through a CH_4 - and H_2 -bearing aqueous intergranular fluid. In line with the field evidence, it is calculated that a serpentinite body equilibrated at ΔFMQ -4 after oceanic serpentinization can still impose, through Fe^{2+} -bearing serpentine oxidation, highly reducing conditions while entrained at depth in a subduction wedge and channel. This may contribute to the presence of $\text{H}_2 \pm \text{CH}_4$ in the fluid and cause the destabilization of calcite in favour of graphite. In addition to the consequences for wollastonite and

1. Laboratoire de Géologie, Ecole Normale Supérieure, CNRS, Paris, France.

2. ISTERre, Maison des Géosciences, Université de Grenoble 1, ISTERre, CNRS, Grenoble, France.

3. IMPMC, Campus Jussieu, boîte courrier 115, 4, Place Jussieu, 75 252 Paris Cedex 05, France

elemental carbon formation at low temperature, this finding has direct implications for redox conditions in subduction zones.

4.4.1 Introduction

Hydrothermal interaction between seawater and oceanic peridotite leads to the formation of hydrous phases dominated by serpentine-group minerals. The progressive transformation of nominally anhydrous peridotite to serpentinite (serpentinization) not only affects the bulk water content of the rock system but it also strongly modifies its redox potential. Peridotite-seawater interaction results in the oxidation of Fe in the original ultramafic rock and in the corresponding reduction of the aqueous fluid that may, ultimately, dissociate to form H_2 (Moody, 1976 ; Charlou, 2002 ; Kelley et al., 2005). Hydrated peridotites are incorporated into subduction zones (Rüpke et al., 2004 ; Iyer et al., 2010) where they can interact chemically with the mantle wedge, in particular when they start dehydrating (Deschamps et al., 2010). Obviously, the redox potential of this released fluid will depend on the oxidation state of the parent serpentinite. As an insight into the redox conditions associated with serpentinite environments, we report here petrological evidence for the development of a reduced halo in marble in contact with a serpentinite body that experienced blueschist- to eclogite-facies metamorphic conditions as part of an Alpine ophiolite complex in Corsica. We show that serpentinite may preserve and locally impose some of its initial redox conditions throughout the vagaries of subduction and exhumation.

The incentive for this study was the discovery of wollastonite, nominally a high-temperature mineral, in low-temperature, blueschist- to eclogite-facies rocks from Corsica. This paradoxical occurrence is strictly bound to a zone of graphitic-matter enrichment along a serpentinite-marble interface. It is completely at odds with the classical regional- or contact-metamorphic origin of wollastonite through high-temperature devolatilization of a calcite + quartz assemblage (e.g. Trommsdorff, 1968 ; Ferry et al., 2001). The stability of calcite + quartz throughout the Alpine low-T metamorphic pile in Corsica calls for another origin for the wollastonite. We show that its occurrence in Corsica along with graphitic matter is the result of the reduction of carbonate around the serpentinite body during metamorphism. This provides evidence for the maintenance of the reducing potential of serpentinites during subduction and accretionary-wedge evolution.

4.4.2 Geological setting

The northeastern part of Corsica belongs to the Alpine orogen (Fig. 4.5, inset) and consists mainly of Mesozoic formations of oceanic derivation, some of them possibly transitional between a continental margin (to the west) and more typical ophiolitic units (e.g. Faure and Malavieille, 1981 ; Jolivet et al., 1990 ; Malavieille et al., 1998 ; Vitale Brovarone et al., 2011a, for more details). Most units were buried and metamorphosed under high-pressure and low-temperature conditions during the Alpine orogeny ; some reached the lawsonite-eclogite facies (Caron and Péquignot, 1986 ; Ravna et al., 2010 ;

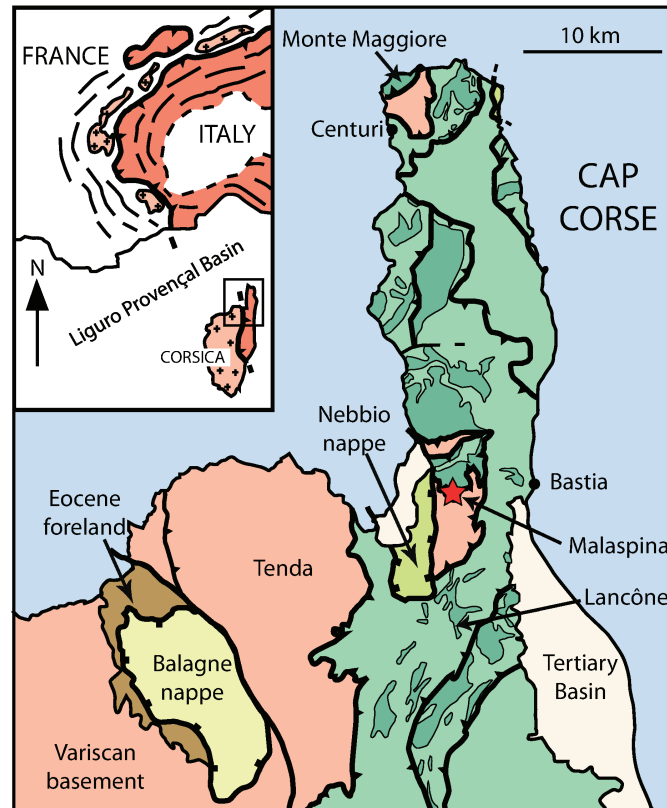


Figure 4.5 – Geological sketch map of the Cap Corse area, NE Corsica, after Malavieille et al. (1998) and Chopin et al. (2008). Flesh colour refers to continental units (Variscan basement) with parautochthonous cover (brown), green refers to the metamorphic oceanic units with a darker shade for serpentinite bodies, greenish yellow to the uppermost, nearly non-metamorphic nappes. The star indicates the location of the Cima di Malaspina outcrop. Inset : Alpine chain with internal units (reddish brown) and external crystalline massifs (flesh colour).

Vitale Brovarone et al., 2011b). At Cap Corse, the northern tip of the island (Fig. 4.5), the metamorphic pile comprises several ophiolitic units, mostly serpentinite with some gabbro, basalt, peridotite and subordinate sedimentary material including radiolarite and calcschist. Other intercalated units comprise material of more continental derivation (e.g. the Farinole and Serra di Pigno gneisses). The metamorphic grade may not be uniform throughout the pile. The Farinole series contains jadeite-bearing metagranite and lawsonite-eclogite, for which early estimates by Lahondère (1988) were $P > 1$ GPa, $T(\text{grt-cpx inclusion}) \sim 430 - 520$ °C, $T(\text{grt-cpx in matrix}) \sim 500 - 600$ °C, revised to $P > 1.5$ GPa, $T \sim 450 - 490$ °C if one combines Lahondère's (1996) new estimates for orthogneiss and metabasite [mineral names are abbreviated after Kretz (1983), capitalized for end-members ; e.g. Aeg for aegirine]. More recent estimates for lawsonite-eclogite in meta-pillow-basalts of the Lancône Pass, a structurally deeper unit about 10 km further south, are 1.9 - 2.6 GPa, 340 - 415 °C (Ravna et al., 2010), revised to 2.3 ± 0.1 GPa and 520 ± 20 °C by Vitale Brovarone et al. (2011b). In the structurally higher, blueschist-

facies ophiolitic units exposed along the Cap Corse ridge, temperatures did not exceed 350 - 430 °C as indicated by relics of Fe-Mg-carpholite and thermometry based on Raman spectroscopy of carbonaceous material (RSCM thermometry, Vitale Brovarone et al., in preparation). The following description pertains to one of them.

Above the village of Patrimonio, the Malaspina ridge, which leads to the Serra di Pigno, exposes slivers of a metasedimentary series within a large serpentinite body (which overlies the Farinole - Serra di Pigno gneisses, which themselves lie structurally above meta-ophiolitic units of the Lancône Pass ; Fig. 4.5). The largest sliver, less than 100m across strike, consists of massive beds of siliceous marble with carbonate-bearing quartzite at its base, grading upwards into more pelitic layers with a few mafic intercalations. The series rests in direct contact with the serpentinite and was refolded with it, as shown by metre-scale recumbent and sheath folds affecting the contact that are well exposed on the ridge and on its northern side at about 480m elevation. The marble - serpentinite contact is generally concordant with the sedimentary bedding, as far as one can judge from lithological heterogeneities. This sedimentary series may represent the stratigraphic cover of a tectonized ocean floor (but see Vitale Brovarone et al., 2011a).

Minerals found in the first few metres of the series above the serpentinite (i.e. in the more carbonate-rich layers) are calcite, quartz, clinozoisite, titanite, apatite, graphitic material, rare phengite, albite, and locally prehnite. Aragonite (Chopin et al., 2008) occurs exclusively as oriented fibres in garnet crystals within a black calcite marble layer that immediately overlies the serpentinite (see below), and to which garnet is restricted, along with minor diopside. Glaucophane ('crossite') and phengite occur in the more pelitic layers, higher in the series.

4.4.3 The serpentinite - marble interface

At the Malaspina outcrop, the serpentinite - marble contact (Fig. 4.6) is marked by a centimetre-thick, weathering - resistant rim of calc-silicate rock, which is remarkable for its continuity throughout the outcrop (i.e. over about 100m), regardless of the folded nature of the contact (Fig. 4.7), suggesting a syn- to post-folding formation. As such this kind of contact is a classical geological feature, long recognized as a reaction zone between serpentinite and country-rock [= 'skarn', 'rodingite' or 'nephrite' ; see Coleman (1967) and Harlow et al. (2007) for a review]. However, this contact shows two unusual features : one is the occurrence of wollastonite, and the other is the presence of a conspicuous dark halo, typically one to a few decimetres thick, in the marble directly overlying the contact (Fig. 4.6). The dark colour is due to the presence of graphitic matter, which is locally so abundant as to stain the fingers.

Differential weathering outlines the fine structure of the reaction zone (Fig. 4.6a) and reveals, from the serpentinite to the marble, three layers of distinctive colour : a protruding, very resistant, whitish nephritic layer, 0.5 - 3 cm thick (zone Z1) ; a massive but less resistant pale greyish zone ranging from 0.5 to 5 cm in thickness (zone Z2) ; and a darker, 5 - 25 cm thick zone that preserves the appearance and original texture of the marble except for numerous weathering pits (zone Z3, Fig. 4.6a). A fresher cut across this contact (Fig. 4.6b) and detailed observation of samples confirm the three sharp zones

4.4.4 Article : *Low-temperature wollastonite formed by carbonate reduction : a marker of serpentinite redox conditions*

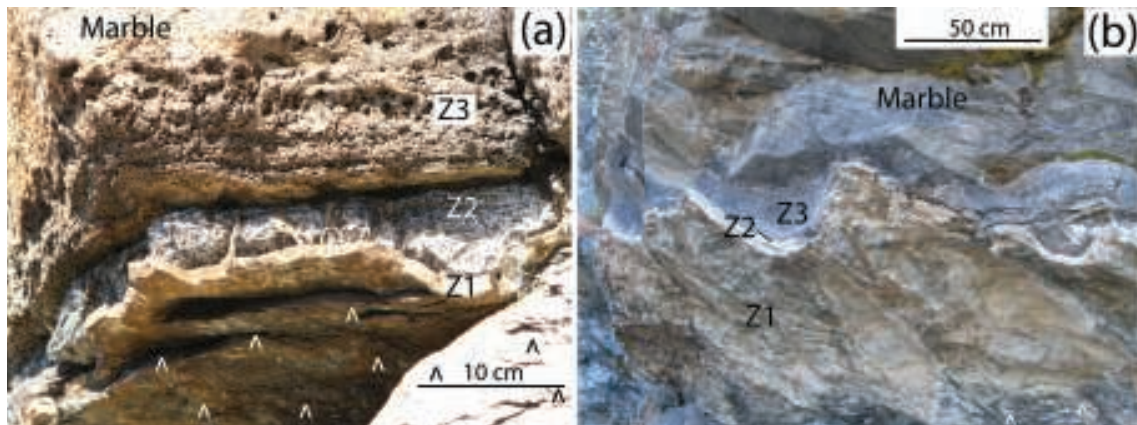


Figure 4.6 – Field photographs of the reaction zone between serpentinite (\wedge) and marble. (a) On the weathered outcrop, alteration reveals the layered structure of the reaction zone with, from deformed serpentinite to marble, a very tough, protruding yellowish zone (Z1), a more alterable grey zone (Z2), and a zone similar in texture to the overlying marble but displaying weathering pits (Z3). Photograph courtesy of O. Beyssac. (b) Fresh cut of the gently folded reaction zone showing the same zonation as in (a). The Z1 and Z2 layers, each about 1cm thick, form an overhang above the serpentinite; the darker colour of the Z3 layer should be noted.



Figure 4.7 – Field photograph taken along the north side of Malaspina ridge, showing the reaction zone between serpentinite (bottom) and siliceous marble (top) in an area of intense recumbent folding. The near constant thickness of the nephritic rim along the folded contact is taken as evidence for the syn- to late formation of the rim with respect to folding. The tight recumbent fold is cored by the Z2 zone.

and highlight the darkness of zone Z3.

4.4.4 Analysis of the reaction zone

Analytical methods

The mineral content of the various contact zones has been characterized from a series of thin sections using optical microscopy. Mineral compositions were obtained by electron microprobe analyses (SX100 Cameca instrument at Camparis, UPMC, Paris, in wavelength-dispersive mode, 15 kV, 15 nA, with mineral standards and PAP correction). Further chemical (elemental X-ray mapping) and textural data [back-scattered electron (BSE) images] were obtained using an FE-SEM (Zeiss - SigmaTM) equipped with a 50mm² EDS detector (X-MaxTM, Oxford Instruments) at the Ecole normale supérieure (ENS, Paris). The EDS detector can quantify concentrations of more than 1mol % with an accuracy of 5 % and qualitatively detects elements reaching concentrations of more than 0.1mol %. Raman microspectrometry was used to determine the mineralogy of serpentinite using a Renishaw inVia spectrometer at ENS with a 514.5 nm argon laser focused through a DMLM Leica optical microscope. The mineral modes in the reaction zone were determined from both BSE images and X-ray maps. The composition (point analysis) and the associated colour range were first determined for each mineral. Then, mineral identification was performed automatically by correlating the BSE images and X-ray maps for each pixel of 3 μm . Finally, the surface area of each mineral (interpreted as the mineral mode) across the reaction zone was determined in the form of a reconstituted profile with 30 images pasted together. Total organic content (TOC) measurements were performed on $\sim 1\text{cm}^3$ samples drilled from the reaction zone, by combustion under oxygen at 1400 °C with a Carbon - Nitrogen LECO SC 144DRPC analyser at the Service d'Analyse des Roches et des Minéraux (CRPG, Vandoeuvre-lès-Nancy).

Petrography and mineral chemistry

Serpentinite The serpentinite shows a pronounced schistosity (Fig. 4.6a). Samples collected within 1m of the contact are mainly composed of serpentinite, Cr - Fe oxides, clinopyroxene and uvarovite-rich garnet (Tab. 4.1 and 4.2), as are those collected further away. Neither orthopyroxene, olivine, brucite, a humite-group mineral, nor Fe-Ni alloys were found here.

Serpentine occurs as platy crystals. It displays three Raman peaks at 1045, 3665 and 3697 cm^{-1} , which are attributed to the antigorite polymorph (Lemaire et al., 1999 ; Auzende et al., 2004). Serpentine composition (Tab. 4.2) shows significant Al_2O_3 content variations at the thin-section scale, between 1.5 and 6.5 wt % (i.e. variable amesite component) and $\text{Mg}/(\text{Fe}+\text{Mg}+\text{Mn})$ varying from 0.90 to 0.97. Serpentine of similar composition (Tab. 4.2) is also found in thin veinlets penetrating the contact zone until zone Z2 but with a more prismatic morphology, which is probably related to a later generation. Small anhedral clinopyroxene crystals (5 - 20 μm across) are concentrated in planes parallel to the schistosity. Clinopyroxenes have high CaO contents (22.7 - 26.1wt %) and low Al_2O_3 (0 - 3.5 wt %) and FeO_{tot} contents (0.7 - 2.7 wt %) corresponding to $\text{Mg}/(\text{Mg}+\text{Fe})$ ratios of 0.92 - 0.98 (Tab. 4.1). The analysis of SEM images (about 1mm²) reveals that magnetite occupies between 0.1 and 11 % of the image surface. Garnet (up

4.4.4 Article : Low-temperature wollastonite formed by carbonate reduction : a marker of serpentinite redox conditions

Garnet Sample Zone	09-10	09-10	09-04	09-05	09-04	09-04	09-04	Clinopyroxene	10-10	10-10	09-11	09-04	09-05	09-05
	Serp	Serp	Z1	Z1	Z1/Z2	Z2	Z3		Serp	Serp	Serp	Z1	Z1	Z2
SiO ₂	34.93	35.34	35.78	36.57	37.43	37.53	39.27	SiO ₂	52.83	54.05	54.94	55.89	55.01	54.34
TiO ₂	0.75	0.67	0.03	0.02	0.56	0.07	0.40	TiO ₂	0.23	0.14	0.03	0.02	0.00	0.00
Al ₂ O ₃	0.39	1.37	1.32	2.30	9.81	8.25	21.38	Al ₂ O ₃	3.45	1.33	0.05	0.00	0.03	0.33
Cr ₂ O ₃	18.09	14.20	0.01	0.00	0.02	0.00	0.00	Cr ₂ O ₃	0.75	0.20	0.00	0.00	0.00	0.00
Fe ₂ O ₃	12.14	13.78	28.86	27.15	17.04	19.08	1.24	FeO	2.62	2.09	0.68	0.51	1.03	3.69
MnO	0.00	0.00	0.12	0.09	0.23	0.12	0.48	MnO	0.06	0.12	0.11	0.12	1.30	2.16
MgO	0.06	0.11	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	MgO	16.69	17.78	18.56	17.69	16.98	14.23
CaO	33.44	34.08	33.44	33.62	35.10	34.98	36.77	CaO	22.70	23.54	25.40	26.23	25.84	25.43
Na ₂ O	0.04	0.02	0.00	0.01	0.04	0.08	0.00	Na ₂ O	0.53	0.27	0.04	0.02	0.00	0.07
NiO	0.00	0.06	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	NiO	0.00	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
Total	99.85	100.02	99.60	99.83	100.36	100.25	100.03	Total	99.93	99.56	99.88	100.59	100.56	100.28
Structural formula based on 8 cations								Structural formula based on 4 cations						
Si	2.929	2.950	3.011	3.052	2.990	3.019	2.976	Si	1.919	1.966	1.986	2.015	2.000	2.008
Ti	0.047	0.042	0.002	0.001	0.033	0.004	0.023	Ti	0.006	0.004	0.001	0.000	0.000	0.000
Al	0.039	0.135	0.131	0.226	0.923	0.782	1.910	Al	0.148	0.057	0.002	0.000	0.001	0.014
Cr	1.199	0.937	0.000	0.000	0.001	0.000	0.000	Cr	0.022	0.006	0.000	0.000	0.000	0.000
Fe ³⁺	0.767	0.867	1.830	1.707	1.026	1.156	0.071	Fe	0.080	0.064	0.020	0.015	0.031	0.114
Fe ²⁺	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	Mn	0.002	0.004	0.003	0.004	0.040	0.067
Mn	0.000	0.000	0.008	0.007	0.016	0.008	0.031	Mg	0.904	0.964	1.000	0.951	0.920	0.784
Mg	0.007	0.013	0.000	0.000	0.000	0.000	0.000	Ca	0.883	0.917	0.984	1.013	1.007	1.007
Ca	3.004	3.048	3.016	3.006	3.004	3.015	2.986	Na	0.037	0.019	0.003	0.001	0.000	0.005
Na	0.006	0.004	0.000	0.001	0.007	0.013	0.000	Ni	0.000	0.000	0.000	0.000	0.001	0.000
Ni	0.000	0.004	0.001	0.000	0.000	0.000	0.000	Mg#	0.92	0.94	0.98	0.98	0.97	0.87
Almandine %	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00							
Andradite %	39.01	45.90	93.30	88.30	52.87	59.67	3.62							
Grossular %	0.00	4.46	6.65	11.66	46.76	40.19	95.37							
Pyrope %	0.00	0.02	0.00	0.00	0.00	0.00	0.00							
Spessartine %	0.00	0.00	0.03	0.04	0.31	0.14	1.01							
Uvarovite %	60.99	49.62	0.02	0.00	0.05	0.00	0.00							

TABLE 4.1 – Garnet and clinopyroxene composition in serpentinite and the reaction zones

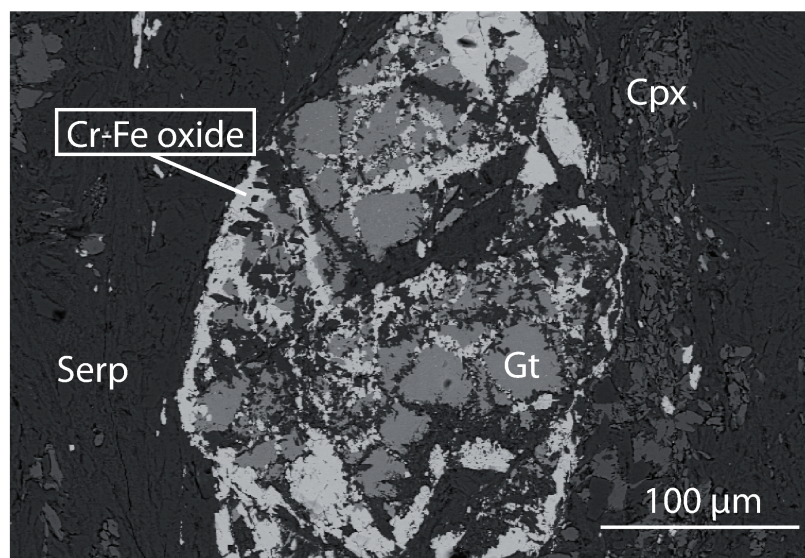


Figure 4.8 – Back-scattered electron (BSE) image of serpentinite showing a garnet ± Cr-Fe oxide + chlorite aggregate and clinopyroxene in the serpentinite foliation (sample 10-10), suggesting garnet formation from former chromite and clinopyroxene.

to 100 μm in size, 55 mol % uvarovite - 45 mol % andradite, Tab. 4.1), associated with Cr-bearing magnetite (up to 23 wt % Cr₂O₃) and some chlorite (up to 10 wt % Cr₂O₃,

4.4.4 Article : Low-temperature wollastonite formed by carbonate reduction : a marker of serpentinite redox conditions

Serpentine Sample Zone	09-11 Serp	10-10 Serp	09-10 Serp	09-04 Serp/Z1	Chlorite 09-10 Serp	'Balangeroite' MAL Serp	Wollastonite 09-04 Z3	Carbonate 09-04 Marble	Mica Sample Zone	09-04 Marble	09-05 Marble	Talc/Sépiolite ? 09-04 Marble
SiO ₂	41.16	42.94	41.33	39.16	31.87	19.83	51.62	0.02 SiO ₂		53.43	52.33	51.65
TiO ₂	0.01	0.01	0.00	0.03	0.06	0.02	0.02	0.04 TiO ₂		0.13	0.02	0.03
Al ₂ O ₃	2.97	1.60	2.20	3.35	6.98	0.34	0.01	0.01 Al ₂ O ₃		19.57	24.50	0.64
FeO	2.91	2.62	2.41	3.50	3.76	47.68	0.02	0.00 FeO		3.02	3.11	0.42
MnO	0.08	0.24	0.12	0.30	0.00	0.00	0.00	0.00 MnO		0.30	0.04	0.27
MgO	38.38	39.06	39.21	39.05	34.36	3.28	0.00	0.00 MgO		4.85	3.20	27.19
CaO	0.04	0.07	0.04	0.15	0.08	0.57	47.82	58.70 CaO		0.37	0.02	0.29
Cr ₂ O ₃	0.22	0.42	0.20	0.02	10.06	0.05	0.07	0.00 Na ₂ O		0.00	0.01	0.04
NiO	0.24	0.14	0.38	0.06	0.00	13.39	0.00	0.12 K ₂ O		10.67	10.61	0.30
Total	86.00	87.19	86.04	86.02	87.18	85.26	99.76	59.00 Cr ₂ O ₃		0.02	0.05	0.00
								NiO		0.25	0.14	0.07
								Total		92.98	94.34	81.18

Structural formula based on: 7 (O)					14(O)	58 cations	2 cations	1 cation	11(O)	11(O)	
Si	1.949	2.003	1.958	1.879	3.140	15.019	1.002	0.000 Si	3.694	3.545	3.886
Ti	0.000	0.000	0.000	0.001	0.002	0.010	0.000	0.000 Ti	0.007	0.001	0.002
Al	0.166	0.088	0.123	0.189	0.800	0.299	0.000	0.000 Al	1.595	1.957	0.056
Fe	0.115	0.102	0.095	0.141	0.300	30.198	0.000	0.000 Fe	0.175	0.176	0.027
Mn	0.003	0.009	0.005	0.012	0.000	0.000	0.000	0.000 Mn	0.017	0.003	0.017
Mg	2.710	2.716	2.770	2.793	5.040	3.700	0.000	0.000 Mg	0.500	0.323	3.050
Ca	0.002	0.003	0.002	0.008	0.004	0.466	0.995	0.997 Ca	0.028	0.001	0.023
Cr	0.008	0.015	0.007	0.001	0.780	0.032	0.001	0.000 Na	0.000	0.001	0.006
Ni	0.009	0.005	0.015	0.002	0.000	8.159	0.000	0.002 K	0.941	0.917	0.029
Mg#	0.96	0.96	0.97	0.95	0.94			Cr	0.001	0.003	0.000
								Ni	0.001	0.003	
								Celadonite%	66.18	46.94	
								Muscovite%	27.47	43.77	
								Paragonite%	0.00	0.12	
								Pyrophyllite%	5.24	8.02	

TABLE 4.2 – Serpentine, chlorite, balangeroite, wollastonite, carbonate, mica and talc composition in serpentinite and the reaction zones

Tab. 4.2), forms small aggregates in the serpentinite (Fig. 4.8), most probably on the site of former Cr-rich spinel. In two samples, a reddish and elongated silicate mineral (aggregates of up to 100 μm across) was found intercalated with serpentine, with high FeO_{tot} (47.7 - 51.1 wt %) and NiO (4.3 - 13.4 wt %) contents and a low SiO_2 content of 15.2 - 19.8 wt % (Tab. 4.2). Its stoichiometry matches that of balangeroite, $\text{Mg}_{42}\text{Si}_{16}\text{O}_{54}(\text{OH})_{40}$ (Compagnoni et al., 1983) with Fe and Ni substituting for Mg. Similar Fe- and Ni-rich balangeroite was recently described by Evans and Kuehner (2011) in a serpentinite from Japan. A few small grains (less than 5 μm in size) of both ilmenite and pentlandite with up to 3 mol % of Co_9S_8 were also found. A few grains of native copper were observed in the serpentinite immediately underlying zone Z1.

Marble The marble bed overlying the serpentinite is composed of varying proportions of calcite and quartz (c. 100 μm grain size), reflecting the original sedimentary compositional layering (Fig. 4.9a, bottom ; Fig. 4.10d). It contains minor amounts of sheet-silicates, oriented parallel to the layering and the contact ; these are a highly silicic phengitic mica with 3.5 - 3.7 Si per formula unit, sometimes interleaved or associated with a magnesian phase. This phase has a talc stoichiometry but low analytical totals suggestive of sepiolite (Tab. 4.1). Accessory phases are garnet, apatite, titanite and iron sulphide. A sample from which aragonite - garnet intergrowths have been described was found in an equivalent position (Chopin et al., 2008).

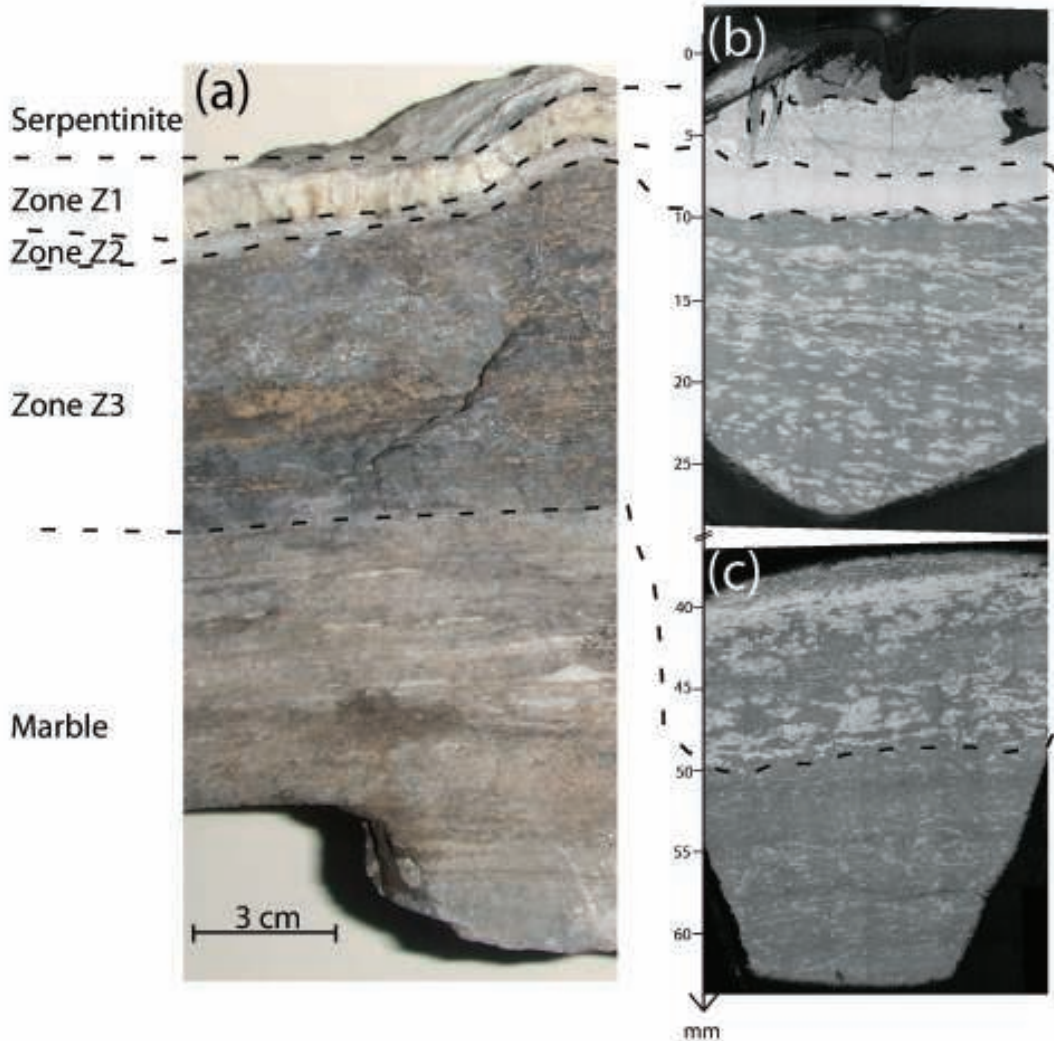


Figure 4.9 – A section through the reaction zone between serpentinite and marble. (a) Photograph of sample 09-04 ; the reaction zone is divided into layers (Z1-Z3) as described in Fig. 4.6 and the text. The darker colour of zone Z3, the lighter colour of zone Z2 and the jade-like, 'nephritic' aspect of zone Z1 should be noted. (b, c) BSE images of whole thin sections prepared from a slice cut through sample 09-04 [perpendicular to the plane of (a)], the top of (b) being in contact with serpentinite, and the bottom of (c) in contact with marble. [Note the difference in scale between (a) and (b, c), as well as the difference in colour and texture from one zone to another, reflecting changes in chemistry and mineral content as indicated in Figs 4.10 and 4.12.]

Zone Z1 Zone Z1 is composed of extremely fine-grained clinopyroxene and garnet (Fig. 4.10a), hence its toughness, with accessory perovskite (CaTiO_3). The composition of garnet (typically 10 - 20 μm , up to 50 μm in size) lies on the andradite - grossular join (Tab. 4.1). The XFe^{3+} ratio in the garnet octahedral site, defined as $\text{XFe}^{3+} = \text{Fe}^{3+} /$

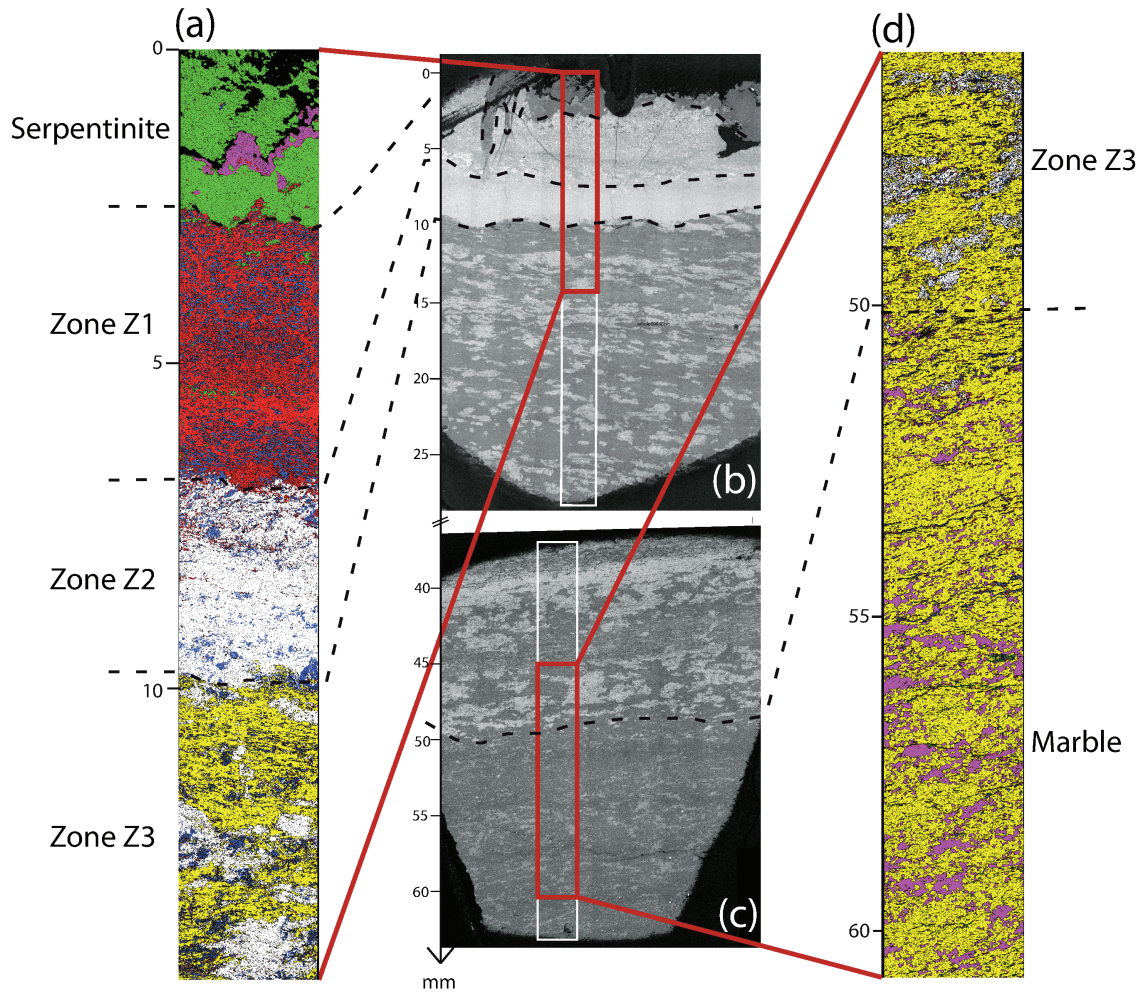


Figure 4.10 – (a to d) Anatomy of the reaction zone between serpentinite and marble. (b, c) BSE images of two thin sections from sample 09-04 (as indicated in Fig. 4.9b and c). (a, d) Selected parts [red rectangles in (b) and (c)] of profiles obtained from EDS mapping and BSE images show the variations in mineral content across the reaction zone. Green refers to serpentine, violet to calcite, red to clinopyroxene, blue to garnet, white to wollastonite, yellow to quartz, and dark green to mica.

($\text{Al}^{3+} + \text{Fe}^{3+}$), decreases from 0.98 in crystals close to the contact with the serpentinite to 0.4 in the vicinity of the next zone (Z2). BSE images show that the garnet is zoned, particularly close to zone Z2, with cores having lower XFe^{3+} than rims. Clinopyroxene is close to the diopside end-member : $\text{Ca}(\text{Mg}_{1-x}, \text{Fe}_x)\text{Si}_2\text{O}_6$ with x between 0.02 and 0.07. Late calcite veins locally cross-cut the serpentinite and zone Z1. Isolated tiny grains of native copper also occur in this zone.

Zone Z2 This zone is made almost completely of wollastonite, which is responsible for its easier weathering (Fig. 4.6), with subordinate garnet throughout and some diopside

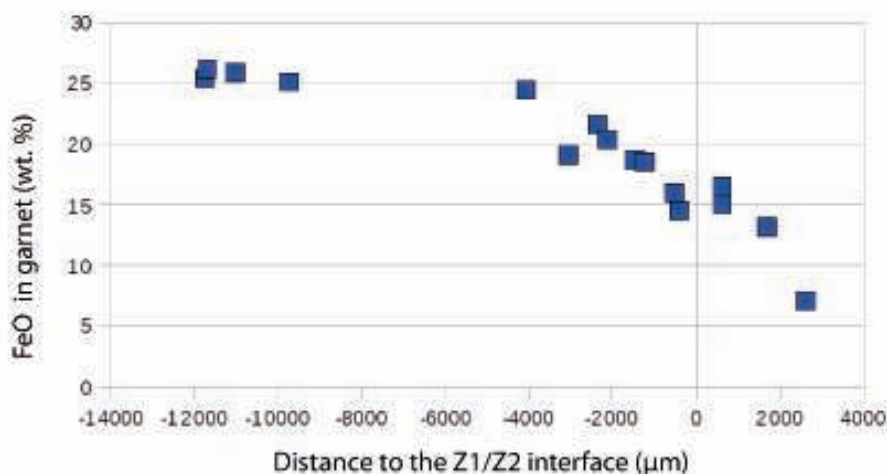


Figure 4.11 – Profile of FeO content (wt. %) in garnet across Z1 and a part of Z2. The x axis is positive when progressing towards the marble and negative when progressing towards the serpentinite (Z1 is on the left of the diagram and Z2 on the right). Note the increase of andradite end-member into garnet when progressing towards the serpentinite.

on the Z1 side (Fig. 4.10a). Crystals (up to 100 μm across) are short prismatic, with little or no preferred orientation. Garnet composition varies within the zone from *c.* Adr_{55} - Grs_{45} on the Z1 side to nearly pure grossular in the middle of the zone, and then remains unchanged to Z3 (Tab. 4.1 ; Fig. 4.11). Locally, short en échelon veinlets have opened in zone Z2 and are filled with white fibres of monomineralic wollastonite. Single-crystal diffraction data point to the simultaneous presence of the two main polytypes of wollastonite, the triclinic 1A (with its twin-related counterpart) prevailing over the monoclinic 2M (S. Merlino, personal communication, 2009). Zones Z1 and Z2 are both cross-cut by narrow serpentine-filled cracks, which therefore postdate the contact zone formation.

Zone Z3 The texture of zone Z3 is similar to that of the marble but the rock is made of *c.* 70 % quartz and 30 % prismatic wollastonite oriented in the marble layering (Figs 4.9 and 4.10a, d). Small amounts of elongated grossular garnet (Tab. 4.1) and rare pectolite, $\text{NaCa}_2\text{Si}_3\text{O}_8(\text{OH})$, are also observed. As mentioned above, zone Z3 is remarkable for its dark colour. Optical microscopy as well as SEM secondary-electron images and micro-Raman spectroscopy (Galvez et al., in preparation) show that graphitic matter is responsible for the darkness of this zone.

Modal and chemical changes across the reaction zone

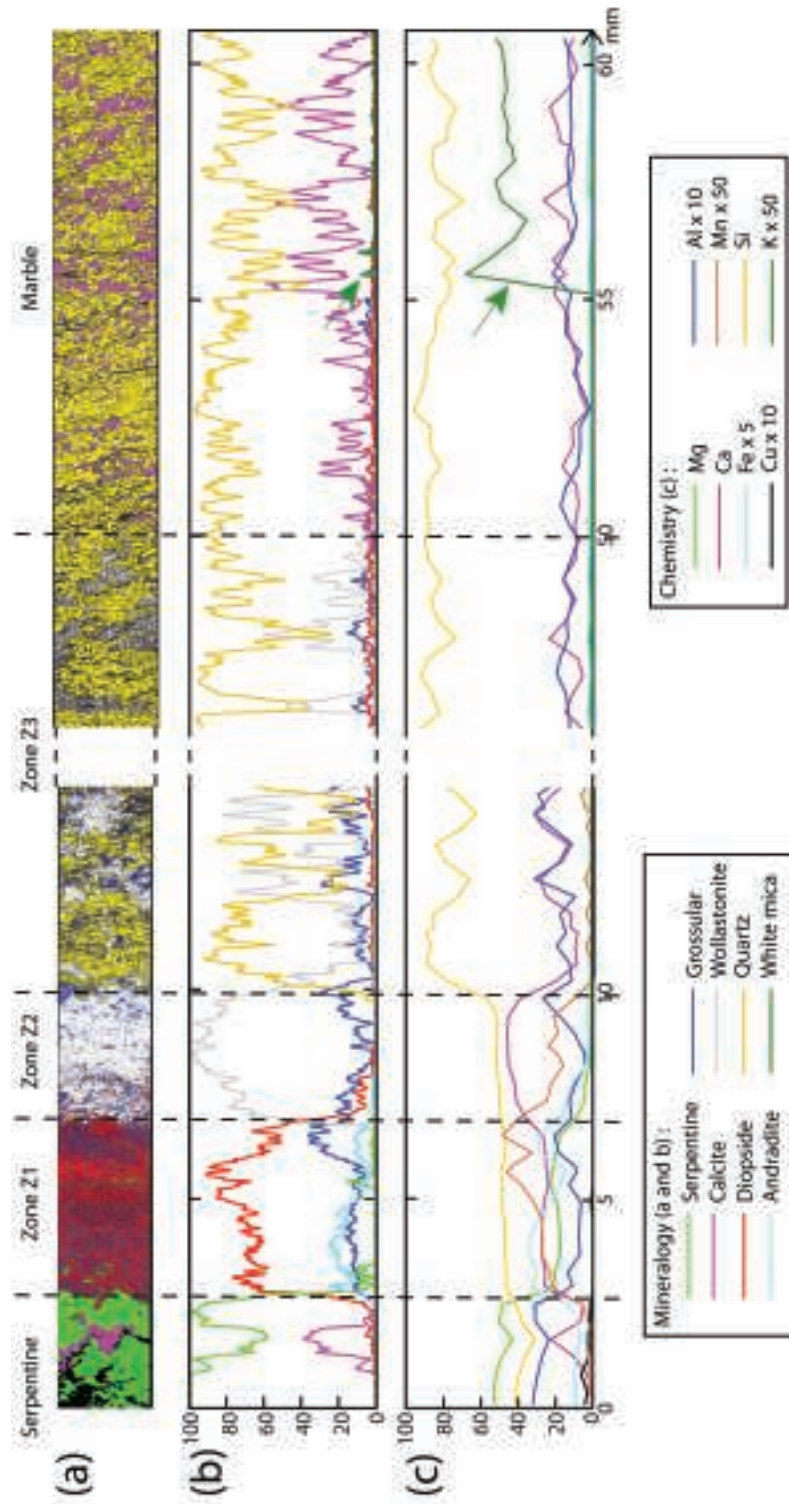


Figure 4.12 – Profiles through the reaction zone (sample 09-04). (a) Mineralogical mapping across selected boundary areas (reproduced from Fig. 4.10a and d for reference). (b) Mineral and garnet end-member modes across the reaction zone. The changes associated with each zone boundary and the presence of white mica only in the marble should be noted. Calcite in the serpentinite is a late cross-cutting vein. (c) Chemistry as determined by integration (on 3 μm stripes) of the EDS maps across the profile. Values are in molar proportions of the cations. The high concentrations in Mn, Fe and Mg in zone Z1, and the presence of K (in phengite - green arrows) only in the distal part of the marble (with respect to serpentinite) should be noted.

4.4.4 Article : Low-temperature wollastonite formed by carbonate reduction : a marker of serpentinite redox conditions

The bulk-chemistry of the various zones was determined by averaging the results of EDS mapping (3 μm pixels) on a mesh of 3mm length parallel to the profile and 3 cm width perpendicular to the profile ; mineral modes were derived from elemental X-ray mapping coupled with image analysis (see 4.4.4). Bulk composition data are given normalized to the mole percentage of the cations (i.e. the molar percentages of all the analyzed cations sum to 100%). The corresponding results are displayed in Fig. 4.12 and in Tab. 4.3.

	Serpentinite	Zone Z1	Zone Z2	Zone Z3	Marble
SiO ₂	47.8	50.6	53.1	80.6	84.0
Al ₂ O ₃	2.2	d.	d.	1.3	1.1
FeO _{tot}	6.2	7.8	d.	d.	d.
MnO	n.d.	d.	d.	n.d.	n.d.
MgO	41.9	13.4	0.8	d.	d.
CaO	1.6	26.5	43.8	16.8	13.1
Na ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	d.	n.d.
Cr ₂ O ₃	d.	d.	d.	d.	n.d.
K ₂ O	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	d.
Total	100.0	100.0	100.0	100.0	100.0

n.d.: not detected

d.: detected (<1 mol.%)

TABLE 4.3 – Composition in wt.% of the rocks of the reaction zone from EDS analyses

From the serpentinite contact towards the marble, Mg and Al molar concentrations are both reduced by a factor of *c.* 2.5 (Fig. 4.12c). In contrast, Ca and Fe show a marked concentration increase. The decoupling between Mg and Fe at the serpentinite - Z1 interface can be explained by the presence of andradite in Z1, which hosts trivalent iron and no magnesium, magnesium being mostly concentrated in diopside in this zone (Fig. 4.12). Beyond Z1, the aluminium concentration is relatively constant (*c.* 1.3mol %); small Al variations are correlated with changes in the Ca/Si ratio, which may therefore represent initial heterogeneity in the former carbonate sediment. The Mg, Fe and Mn concentrations are below the EDS detection limit beyond Z2. The Si and Ca concentrations are roughly constant through zones Z1 and Z2 (*c.* 45 and 35 mol %, respectively) whereas at the contact between zones Z2 and Z3 Si strongly increases whereas Ca, like most elements, strongly decreases. Beyond that contact, Ca and Si concentrations display inverse trends owing to the fact that Ca and Si are held by the two most abundant minerals, either wollastonite and quartz or calcite and quartz in the marble. For example, in zone Z3, the wollastonite 'mode' (surface area) is between 5 and 80% and is complementary to that of quartz (Fig. 4.12b).

Variations in the relative proportions of calcite and quartz in the marble are probably related to compositional heterogeneities of sedimentary origin. Similar Ca/Si variations in Z3 may have the same origin and therefore be a first hint that wollastonite replaced calcite in that zone. This assumption is supported by the chemical continuity, at first order, between the dark zone Z3 and the marble. Upon closer examination, the transition

between zone Z3 and marble is marked by a drop in potassium concentration. This drop coincides with the appearance of garnet, thereby defining a cryptic subzone in the marble, next to zone Z3, characterized by the presence of garnet and the near-absence of mica. The aragonite - grossular - bearing sample studied by Chopin et al. (2008) is a lateral equivalent of this subzone.

Identifying the main reactions

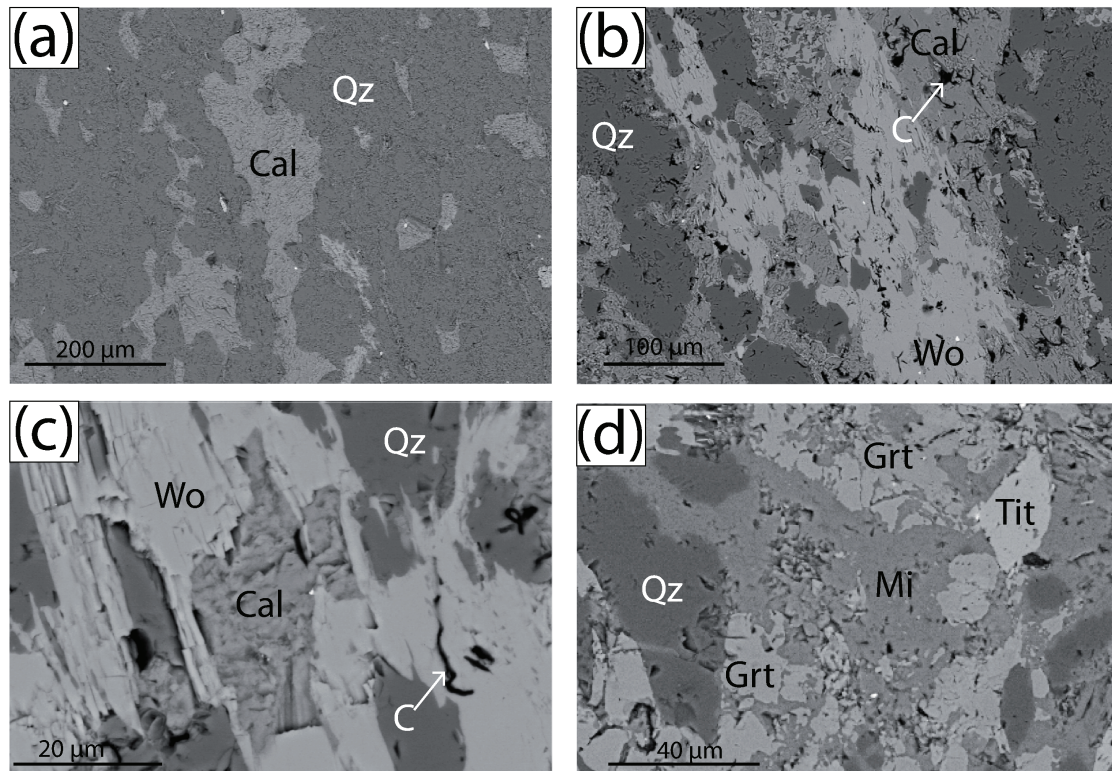


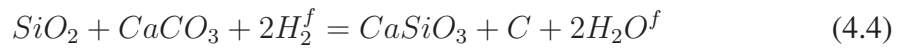
Figure 4.13 – BSE images illustrating the occurrence of wollastonite and garnet within the marble exclusively at the serpentinite-marble interface. (a-c) Wollastonite (+ graphitic matter) appearance (sample 09-04) : comparison of texture in 'unreacted' siliceous marble (a) and in the boundary zone (b) where wollastonite appears within marble (i.e. at the marble-Z3 interface). The abundance of a black phase interpreted as carbon in (b) compared with (a) should be noted. (c) Close-up showing calcite 'armoured' by wollastonite in a wollastonite + quartz groundmass in the narrow (c. 1.5 mm) transition zone where calcite, quartz, wollastonite and carbon coexist (sample 09-04). (d) Garnet in siliceous marble (sample 09-05) close to the marble-Z3 boundary. The concomitant presence of white mica (Mi), quartz and garnet is proposed as evidence for reaction (4.5). (See also Fig. 4.14.)

Formation of wollastonite in the reaction zone One of the most striking observations in the contact zone is the abrupt disappearance of calcite coupled with the appearance of graphitic matter (GM) and wollastonite to form a marked dark reaction zone (Z3).

The reaction front is *c.* 1.5mm thick. Fig. 4.13 shows the textural relationship between quartz, calcite, wollastonite and GM at the marble/Z3 contact. Lath-shaped crystals of wollastonite seem to replace calcite (Fig. 4.13b and c) and their crystallization is accompanied by GM formation (Fig. 4.13c). The size of the wollastonite grains increases towards Z2 concomitantly with GM content (Fig. 4.13b). Moreover, the texture of the wollastonite + quartz assemblage in zone Z3 is very similar to the texture of the calcite + quartz zone in the marble. We take all these observations, in particular the coincidence of carbon enrichment (the dark halo) with wollastonite appearance and calcite disappearance, as compelling evidence that zone Z3 arose from the progression of the following decarbonation reaction into the original marble, by which carbonate is reduced directly to produce elemental carbon :



which may also be written, considering water dissociation,



Given the stability of calcite + quartz everywhere else in the series and the metamorphic pile, the progress of this reduction reaction must imply the presence of an unusually reducing fluid.

The TOC (total 'organic' content) in marble sample 09-04 ranges from 0.22 to 0.34 wt % with the higher value close to Z3. In contrast, TOC in Z3 from the same sample ranges from 5.2 to 2.88 wt % with the lower value close to Z2. The amount of elemental carbon that could be produced by decomposition of calcite in Z3 following reaction (4.3) is 3.0 wt %. This value is consistent with the 3.7 wt % average difference between the TOC content in each zone, thus supporting the idea that marble calcite can be the main carbon source for GM enrichment in zone Z3 (i.e. the dark halo). A detailed chemical and isotopic study coupled with micro-Raman characterization (Galvez et al., in preparation) confirms this point and thoroughly addresses the effectiveness and the mechanisms of this uncommon formation of elemental carbon.

A garnet-forming reaction in the marble The chemical profile from marble to serpentinite provides an answer to the question left pending by Chopin et al. (2008), namely that of the garnet-forming reaction in the marble, and its localization to the immediate vicinity of the serpentinite (higher in the series, the marble is free of garnet). Potassium, which is absent from the reaction zone (Fig. 4.12c), is hosted by white mica in the original marble. At the zone Z3 - marble contact, white mica is surrounded by garnet (Fig. 4.13d) and is no longer observed in the Z1 - Z3 reaction zone, but it may have been initially present in the parts that represent former marble ; that is, Z3 (as shown above) and most probably Z2 (see below). Actually, in zones Z2 and Z3 where white mica is now absent, garnet displays lamellar morphologies mimicking a mica habit (Fig. 4.14).

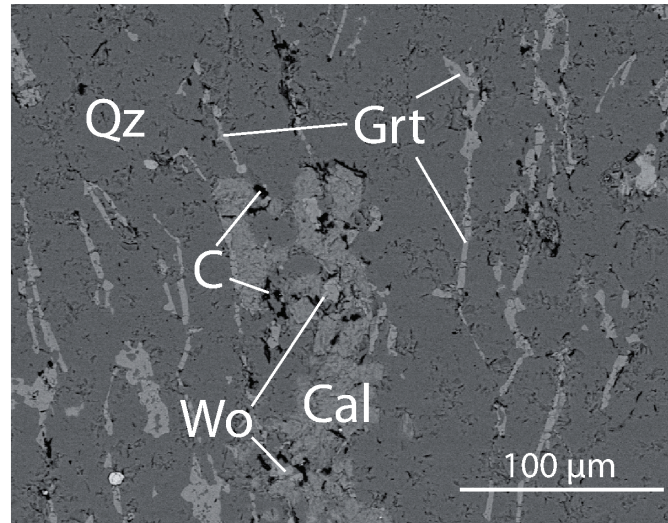
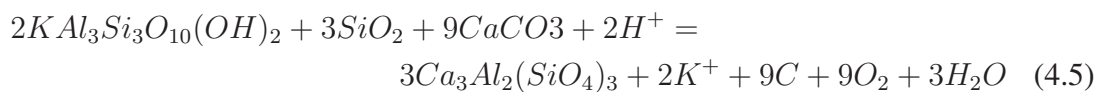


Figure 4.14 – BSE image showing the texture of the boundary zone between marble and Z3. The presence of wollastonite and carbon and the lamellar growth of garnet, mimicking the habit of mica in the marble, should be noted. Garnet occurs with the same lamellar shape within zone Z3 but is difficult to observe in BSE images because of its similarity to wollastonite in backscattering power.

The combination of textural and chemical information with respect to potassium therefore suggests that the disappearance of white mica is coupled to potassium leaching and garnet growth, and to the unusual conditions prevailing near the contact with the serpentinite. On this basis and taking Ca-carbonate reduction into account, a tentative dissolution reaction can be proposed as follows :



which is pH and f_{O_2} dependent and also produces elemental carbon.

Formation of zones Z2 and Z1 ; locating the former interface The Si content decreases by a factor of two from Z3 (and marble) to Z2 (and Z1) as indicated by the disappearance of quartz. In Z2, the Ca/Si molar ratio reaches that of wollastonite, the main Z2 mineral that contains both Ca and Si cations. Consequently, Z2 is, to the first order, equivalent to zone Z3 that has entirely lost its quartz component. Therefore in the framework of a reaction process between two contrasted lithologies (serpentinite and siliceous marble), Z2 would be of marble affinity. In comparison, Z1 appears as totally different with higher Si/Ca, Fe/Ca and Mg/Ca ratios, more consistent with a serpentinite affinity. The original interface between serpentinite and marble has been overprinted ; it must, however, have been located between the serpentine and the wollastonite fronts (i.e. within the present zone Z1).

Formation of uvarovite-andradite garnet in the serpentinite In serpentinite, subordinate garnet is uvarovite - andradite in composition ; this occurs in aggregates along with Fe - Cr oxides and Cr-rich chlorite in the presence of clinopyroxene. This textural relationship suggests that the aggregates replace a former Fe - Cr - Al spinel, which reacted with clinopyroxene to form Cr - rich garnet \pm chlorite (Fig. 4.9). Interestingly, this type of reaction is accompanied by the oxidation of the Fe^{2+} present in Fe - Cr oxides into Fe^{3+} in the andradite component, which represents 45 mol % of the garnet. Assuming that this garnet formed during subduction metamorphism, its formation contributed to fuelling the redox potential of the serpentinite during metamorphism.

4.4.5 Quantification of the RedOx conditions during serpentinite - marble interaction

In the previous section, a series of zones with contrasting mineralogy and chemistry were described, which occur at the contact between a serpentinite and a marble unit and formed under blueschist-facies conditions. The presence of wollastonite in such a low-temperature terrane, in association with GM, is interpreted as resulting from calcite reduction in the presence of quartz and a reducing fluid. In the following sections, thermochemical modelling is used to constrain the oxygen fugacity that prevailed during serpentinite - marble interaction and that, apparently, reached a low enough value to trigger carbonate reduction.

Databases and modelling methods

Equilibrium constants of reaction were calculated for various P and T from reaction Gibbs free energy calculated with the database of Holland and Powell (1998 ; 2002 update). Equilibrium constants involving aqueous species and gas fugacities [e.g. reaction (4.3)] were determined with SUPCRT92 (Johnson et al., 1992) with the limitation that the Gibbs free energy of aqueous species cannot be calculated for pressures above 0.5GPa with this software. Consequently, this computational limitation does not allow us to model equilibrium at the conditions experienced here ; however, the effect of pressure on equilibrium constants was found to be negligible compared with the impact of temperature and uncertainty on them.

Stable mineral and fluid - mineral associations for a given bulk composition (in a given P - T range) were calculated using Perple_X (Connolly, 1990, 2005 ; Connolly and Petrini, 2002). The modelled system was assumed to be graphite-saturated. The mixed equations of state for O_2 , H_2O and CO_2 from Connolly and Cesare (1993) were used. The amount of H and O atoms in the modelled system was not fixed but taken as a variable through the X_{O} parameter ; that is, the number of oxygen atoms in the fluid divided by the number of oxygen plus hydrogen atoms in the fluid, at graphite saturation (Connolly, 1995). Therefore X_{O} is a purely compositional variable in the C - O - H system, with no bearing on speciation. Even though the Gibbs free energy minimization performed by Perple_X fails to retrieve oxygen fugacity (oxygen contents being far too low), the oxygen fugacity (and fluid composition) in a carbon-saturated system can be

recalculated for a given X_O value using appropriate equilibrium constants (Connolly, 1995). The solid-solution model for clinopyroxene is taken from Holland and Powell (1996). For thermochemical computation, the graphitic material is considered here to be graphite (see Galvez et al., in preparation). All oxygen fugacities are given relative to the fayalite - magnetite - quartz buffer (FMQ) as ΔFMQ .

Modelling results

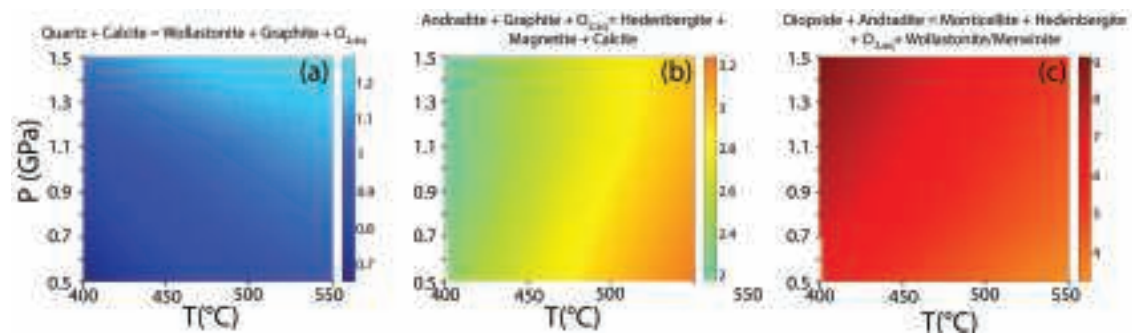


Figure 4.15 – Calculations of oxygen fugacity [scale in the colour codes is in $-\Delta FMQ \log(f_{O_2})$] for relevant buffer reactions in P-T space. (a) Reaction (4.3) pertaining to the boundary layer between marble and zone Z3. This provides the f_{O_2} value at a given P and T. (b) Reaction (4.6) relevant to zone Z1 (andradite + diopsidic pyroxene), providing an upper bound on f_{O_2} . (c) Reaction (4.7) [or (4.8), depending on P], relevant to zone Z1, which provides a lower bound on f_{O_2} . The solid-solution model by Holland and Powell (1996) was used for clinopyroxene assuming 3 mol % hedenbergite in diopside as estimated from electron microprobe analyses (Tab. 4.1).

Across the reaction zone The association wollastonite + quartz + GM, in the absence of calcite, sets an upper value to oxygen fugacity, which can be determined from the equilibrium constant of reaction (4.3) ($K_{E,1}$). As a result, for relevant conditions of pressure and temperature (e.g. 400 - 450 °C at 1.5GPa), maximum f_{O_2} conditions of $\sim \Delta FMQ - 1$ are required to achieve calcite reduction (Fig. 4.15a).

The stability in $f_{O_2} - T - P$ space of the mineral assemblage andradite + diopside found in zone Z1 has also been investigated assuming equilibrium with a reducing fluid at graphite saturation (Connolly and Cesare, 1993 ; Connolly, 1995) although GM is no longer observed in Z1 (see 4.4.6). Both Al and Mn (respectively 0.8 and 0.5mol %) were omitted from the bulk composition of zone Z1 determined by EDS, to limit the number of phases in the pseudosection (e.g. no grossular or chlorite) ; the bulk composition used for Perple_X modelling was therefore SiO₂ 50.69, FeO 7.90, MgO 13.57, CaO 27.84 wt %. Fig. 4.16a shows the result of a simulation performed at 1.5GPa between 400 and 550 °C (the geologically plausible range), as a function of fluid composition with X_O ranging from zero to 0.33. The andradite - diopside paragenesis (zone Z1) is found to be stable for X_O ranging from 0.001 to 0.32 ; that is, for redox conditions corresponding to $c. \Delta FMQ - 3$ (Fig. 4.16b). For $X_O > 0.32$ (in the presence of GM), the alternative assemblage

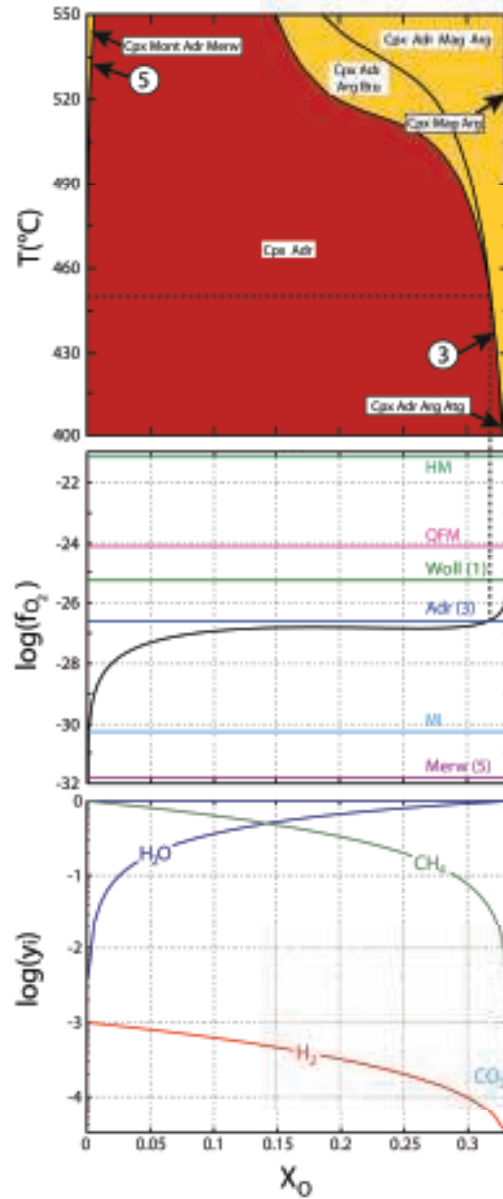


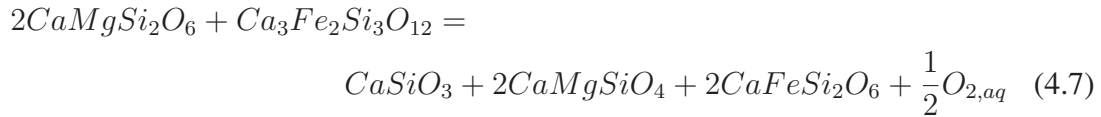
Figure 4.16 – Thermochemical isobaric modelling for the simplified bulk composition of zone Z1 (andradite + diopsidic pyroxene), as a function of X_O at carbon saturation, where X_O is the molar ratio O/(O + H) in the fluid [$P = 1.5$ GPa; $X_{Fe^{2+}}(\text{cpx}) = 0.03$]. (a) Stable assemblages as a function of T and X_O . The assemblage observed in Z1 (andradite + clinopyroxene) is shown in red, bounded by three other parageneses. Considering the limits of this field at a given T provides an upper [reaction (4.6)] and a lower [reaction (4.8)] bound on oxygen fugacity at the base of zone Z1 (i.e. on the serpentinite side, where garnet is near-end-member andradite). (b) X_O vs $\log(f_{O_2})$ diagram calculated at 450 $^{\circ}\text{C}$ and 1.5 GPa showing (black line) the oxygen fugacity of the equilibrium COH fluid at carbon saturation, and the oxygen fugacities imposed by a variety of buffer reactions under the same P-T conditions (labelled lines) : HM, hematite-magnetite ; QFM, quartz-fayalite-magnetite ; Woll, reaction (4.3) ; Adr, reaction (4.6) ; MI, magnetite-iron ; Merw, reaction (4.8). (c) Chemical concentration of the main species in the fluid phase at carbon saturation as a function of X_O at 450 $^{\circ}\text{C}$ and 1.5 GPa, calculated with Perple_X. For $X_O = 0.2$, $\log(\text{CO}_2) = -4.76$ and $\log(\text{CO}) = -7.62$.

4.4.4 Article : Low-temperature wollastonite formed by carbonate reduction : a marker of serpentinite redox conditions

clinopyroxene + andradite + magnetite + Ca-carbonate is more stable according to the limiting reaction



whereas, for $X_O < 0.001$ and depending on pressure, the association clinopyroxene + andradite + monticellite + wollastonite/merwinite is more stable as inferred from the limiting reaction



below 0.7GPa, or



above 0.7GPa.

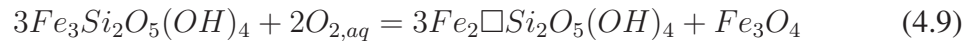
Equilibrium constants for these reactions were determined over a wide range of pressures and temperatures, to scan the whole spectrum of compatible f_{O_2} conditions (Fig. 4.15). A maximum oxygen fugacity of $c. \Delta FMQ - 2.6 (\pm 0.6)$ is implied by the stability of andradite vs hedenbergite + magnetite + calcite (Fig. 4.15b). On the other side, reactions (4.7) and (4.8) provide a lower bound on f_{O_2} , the stability of andradite + diopside vs hedenbergite + monticellite + wollastonite/merwinite implying redox conditions above $\Delta FMQ - 7 (\pm 2, \text{ depending on P and T})$ (Fig. 4.15c).

If saturation of the aqueous fluid phase with respect to GM is postulated, then the fluid-mediated interaction between serpentinite and marble under reducing conditions, already inferred from calcite reduction (Z3), is confirmed by the mineral assemblage of Z1. It should be noted that under the redox conditions calculated with Perple_X at graphite saturation for zone Z3, the equilibrium fluid is indeed reducing and is characterized by large proportions of CH_4 and H_2 (Fig. 4.16c).

Important issues with respect to determination of the redox conditions that prevailed during the growth of the reaction zones are the evolution of the carbon distribution (either as carbonate or as GM) and the saturation of the fluid with respect to GM. Carbon is present in the form of carbonate (along with some GM) in the pristine marble whereas it occurs solely as GM in Z3. The location of the original serpentine - marble interface within Z1 suggests that carbon was initially present also in Z2 and in part of zone Z1, where it is no longer observed. By what process has carbon been removed ? Under the reducing conditions calculated above for the contact zone, a likely means for carbon

removal is the formation of CH₄ molecules, which are definitely more mobile than solid GM. Consequently, the fluid that reduced zones Z1 and Z2 and stripped away any GM must have had a higher H₂ content than zone Z3 fluid, pointing again to a redox gradient (or reduction front) across the contact zone, with the most reducing conditions prevailing on the serpentinite side.

Redox potential of a fully serpentinized peridotite The redox conditions modelled here and the areal distribution of the wollastonite - GM halo point to the reducing effect of the serpentinite body during metamorphism. In the serpentinite the coexistence of Co-bearing pentlandite and magnetite is the only constraining assemblage with respect to oxygen fugacity. Klein and Bach (2009) have shown that, considering the whole range of H₂S fugacities, the field of coexistence of these phases at 400 °C and 500 bars is only limited towards high oxygen fugacity by the hematite - magnetite equilibrium. Consequently, in the absence of Fe - Ni alloys, the ambient oxygen fugacity of the serpentinite is difficult to constrain. It is now well established that peridotites have a strong reducing potential (Berndt et al., 1996 ; Charlou, 2002 ; Seyfried et al., 2007 ; Evans, 2010 ; Marcaillou et al., 2011). However, the reducing effect of a fully serpentinized body that could further interact with aqueous fluids (i.e. post-serpentinization interaction) has not been investigated so far. In addition to uvarovite - andradite garnet formation, for which thermodynamic data are lacking, a reaction that can account for the reducing potential of the serpentinite is the following serpentine - magnetite equilibrium :



The equilibrium constant of (4.9) at 450 °C and 0.5 GPa (K_{E6}) was calculated with the thermodynamic database of Klein et al. (2009) and the SUPCRT92 software (Johnson et al., 1992) to relate the Fe³⁺/Fe²⁺ ratio in serpentine and oxygen fugacity ($K_{E6} = 10^{57.5}$). Through this reaction, the oxidation of serpentine from $\Delta FMQ - 4$ (i.e. oxygen fugacity of a natural serpentinite ; Frost, 1985 ; Frost and Beard, 2007 ; Evans, 2008) to $\Delta FMQ - 1$ [i.e. maximum f_{O_2} at which carbonate is no longer reduced according to reaction (4.3)] results in the formation of magnetite with an O₂ uptake of 0.008 mole of O₂ per mole of serpentine. Assuming that this O₂ entirely comes from the reduction of CaCO₃ in the neighbouring marble, then 1g of CaCO₃ can be reduced by 350 g of a serpentine initially equilibrated at $\Delta FMQ - 4$. This simple mass-balance calculation supports the field evidence that a fully serpentinized peridotite entrained in a subduction zone has still the potential to reduce carbonates in the nearby sedimentary formations.

4.4.6 Discussion

Conditions and processes of formation of the reaction zone

The reaction zone studied here between serpentinite and marble is located in metamorphic units that experienced pressures and temperatures of the order of 1 - 2GPa at

450 - 500 °C (Lahondère, 1996 ; Chopin et al., 2008). The presence of high-Si phengite in marble imposes minimum pressures of about 1.5GPa (Massonne and Schreyer, 1987 ; Coggon and Holland, 2002) ; continuing RSCM thermometry studies in the area indicate temperatures closer to 425 °C (Vitale-Brovarone et al., in preparation ; Galvez et al., in preparation). Garnet formed during the interaction between serpentinite and marble has trapped aragonite inclusions (Chopin et al., 2008) ; therefore, the reaction zone must have formed at metamorphic, high-pressure and low-temperature conditions. The thickness of the reaction zone implies transport of species over several centimetres (or even tens of centimetres). This transport must have been promoted by the presence of a fluid that, in the context of high-P, low-T metamorphism of serpentinite, is likely to have been mostly aqueous. In addition, the reduction of Ca-carbonate (either calcite or aragonite) in the presence of quartz to form wollastonite + GM indicates that this aqueous fluid was reducing and imposed redox conditions below $\Delta FMQ - 1$. The assumption of a reaction process dominated by diffuse transport rather than fluid advection underlies this study ; it is apparently challenged by the potassium profile, which could suggest potassium leaching in the marble by aqueous fluid flow. Potassium dissolution can be accounted for by reaction (4.5), the equilibrium constant (K_{E2}) of which depends on the potassium, water and oxygen activities as well as the pH of the aqueous fluid, in addition to P and T, as follows :

$$K_{E2}(P, T) = \frac{a_{K^+}^2 \cdot a_{O_2}^9 \cdot a_{H_2O}^3}{a_{H^+}^2} \quad (4.10)$$

Potassium concentration in the marble can be used to constrain the minimum fluid/rock ratio needed to dissolve all the potassium out of the rock. This fluid/rock ratio is highly dependent on oxygen fugacity as its exponent is nine in this equation. Using the low oxygen fugacity determined previously ($\Delta FMQ - 1$ to -3) and the K_{E2} (0.5 GPa, 450 °C) value calculated with SUPCRT92 (Johnson et al., 1992), it turns out that a very small water/rock ratio (of the order of 10^{-5} litres of H_2O per kg rock at 0.5 GPa, 450 °C, $\Delta FMQ - 2$ and pH 6) is sufficient to entirely dissolve the potassium of white mica (0.85 mol % of the rock) under these conditions. However, this calculation is also strongly temperature dependent (10^5 litres of H_2O per kg rock are required at 400 °C) and extrapolation to higher pressures is fraught with uncertainty. Consequently, the calculation only shows that repeated renewal of the pore fluid or constant fluid flow is not necessarily required to account for most of the reaction features of the contact zone, as decreasing the oxygen fugacity strongly increases potassium solubility. This is in line with the unusual lamellar texture of garnet (replacing mica) in zone Z3, suggesting very limited mass transfer. Therefore, the view of Fickian diffusion in an almost stagnant fluid medium may be retained here for simplicity. There is indeed no clear evidence that deformation-triggered advection took place in these rocks under the near-climax metamorphic conditions during which the reaction zone developed. On this basis, we can tentatively interpret the formation of the reaction zone as the result of chemical potential gradients between serpentinite and marble in the presence of an intergranular fluid, which enhances species

diffusion (Rubie, 1986 ; Baxter, 2003). The division of the contact zone into three reaction zones (Z1, Z2 and Z3) results in the decoupling of the species transport kinetics through contrasted apparent diffusion coefficients for H_2 , O_2 , CH_4 , SiO_2 , CaO , MgO , etc. The steep concentration gradient observed at the interface between each of the reaction zones reveals an overall diffusion-controlled process where precipitation, crystallization and reaction kinetics are not limiting factors. Among the obvious chemical potential gradients that have driven the formation of the reaction zones, the one imposed by contrasted oxygen fugacity between serpentinite and marble is remarkable, as it led to the reduction of calcite and to the low-temperature formation of wollastonite and elemental carbon, three rare features in metamorphic environments. Another major boundary condition is the gradient in silica activity between silica-undersaturated serpentinite (with perovskite) and siliceous marble ; silica diffusion between them, across the quartz-free wollastonite zone (Z2), may be a limiting factor for the growth of the rodingite rim (Z1).

It is also worth noting that redox gradients, here, are not independent of the chemical potential gradient of other components. For example, part of the ferrous iron from the serpentinite is transferred to Z1 and part of Z2 as ferric iron in andradite. Consequently, andradite formation contributes to maintaining a low f_{O_2} on the serpentinite side. Mass-balance calculations are now required to determine whether the oxygen fugacity gradient across the contact zone could be self-sustained, at least in a transient way, by the coupled formation of andradite in Z1 after having been only sparked off by the reducing conditions of the serpentinite.

Another feature of the reaction zone is the high Ca content in Z1 and Z2, which is classical for rodingite. In other rodingites, this enrichment has been linked to serpentinitization and chloritization of the primary clinopyroxene of the peridotite and to fluid transport in fracture zones (Austrheim and Prestvik, 2008). In the Malaspina serpentinite, even though clinopyroxene is concentrated in foliation planes, there is no evidence of Ca release associated with rodingitization. In this case, however, the country-rock marble at the contact is the most obvious Ca reservoir and source.

Low-temperature wollastonite : a marker for reducing fluids ? Review of other occurrences

This study shows that wollastonite and elemental carbon can form through calcite or aragonite decarbonation at low temperature if sufficiently reducing (CO_2 -free) conditions are achieved. Reports of wollastonite in low-grade terranes are, with one exception (Markl, 1999), all linked to serpentinites. In the Western Alps, Amstutz (1962) and Di Colbertado et al. (1967) mentioned wollastonite in marbles at the contact with the Cogne serpentinite body. However, there is no mention of abundant graphite and these early reports are now questioned (Piccoli et al., 2007 ; R. Compagnoni, personal communication, 2010). As in the Western Alps (Dal Piaz, 1969), rodingites also occur in the Franciscan Complex of California and Oregon (e.g. Coleman, 1967). In serpentinites at Cape San Martin and Leech Lake Mountain, CA, both in greywacke countryrock, fibrous masses and veins of wollastonite were found, respectively, by Gresens (1966) and in a sample collected by S. O. Agrell and included in Wenk's (1969) crystallographic study. This sample, which we re-examined on loan from the Harker Collection, Cambridge Univer-

sity, UK, shows anastomosing millimetre-size veins of wollastonite with sparse grains ($> 100 \mu\text{m}$) of andraditic grossular, cross-cutting a matrix of transformed greywacke made of diopside and grossular (*c.* $10 \mu\text{m}$ grain size for both). This sample can be safely ascribed to the reaction zone described along the serpentinite - country-rock contact (see the photograph of Chesterman, 1960), by analogy with the profiles studied by Coleman (1967) on the margin of other Franciscan ultramafic bodies. Similar occurrences of wollastonite in rodingite are known from the Kamiukotan belt, Hokkaido (Katoh and Niida, 1983), and the JM Asbestos mine, Québec, where fluid inclusions contain CH_4 (probably deriving from a serpentinization fluid ; Normand and Williams-Jones, 2007). Xonotlite, $\text{Ca}_6\text{Si}_6\text{O}_{17}(\text{OH})_2$, a low-temperature hydrated equivalent of wollastonite, was also found in rodingites from New Zealand (O'Brien and Rodgers, 1973) and in the Ronda massif, Spain, where carbonaceous material is also observed (Esteban et al., 2003).

Therefore, wollastonite does occur at low temperatures, but almost exclusively in reaction zones in and around serpentinites. In the Franciscan, Kamiukotan, New Zealand and Québec examples, the absence of carbonates in the country-rock does not allow one to use the maximum f_{O_2} indicator offered by their stability versus elemental carbon + wollastonite. On the other hand, some carbonate - serpentinite contacts in the Alps or Corsica do not show a reaction zone. This may reflect the difference between relatively early contacts with continuously traceable reaction zones (e.g. Malaspina or Leech Lake Mountain) and late tectonic contacts where no such reaction happened, either for kinetic reasons or because the serpentinite had lost its reducing potential. Interestingly, late calcite veinlets cross-cutting the Malaspina reaction zone (Fig. 4.12) did not react with quartz, suggesting less reducing conditions during the latest stages of the tectono-metamorphic evolution. In other serpentinite bodies, the development of carbonate-rich alteration zones (compare listvenite) points to a much more open-system behaviour and to pervasive flow of more oxidizing, CO_2 -rich, externally derived fluids (e.g. Tsikouras et al., 2006 ; Beinlich et al., 2010). In contrast, the reduction in and around the serpentinite in this study is associated with diffusion of a fluid with a low water/rock ratio.

Serpentinite as a reducing environment : implication for redox conditions in subduction zones

It is well established that serpentinization of oceanic peridotites near slow-spreading centres produces highly reducing fluids containing dissolved H_2 resulting from the reduction of H_2O (Berndt et al., 1996 ; Charlou, 2002 ; Seyfried et al., 2007 ; Klein and Bach, 2009 ; Klein et al., 2009 ; Marcaillou et al., 2011). In contrast, there is no consensus on the redox conditions in subduction zones. Arc lavas studies (Arculus, 1994 ; Stolper and Newman, 1994), geochemistry and fluid inclusion studies in mantle xenoliths (Parkinson and Arculus, 1999 ; Andersen and Neumann, 2001), iron distribution in garnet from orogenic peridotites (Malaspina et al., 2009), and study of the Fe^{3+}/Fe ratio in basaltic glasses and melt inclusions (Kelley and Cottrell, 2009) tend to show that these zones are oxidized, whereas Zn/Fe ratios (Lee et al., 2010) and other fluid inclusion data (Song et al., 2009) suggest that they are reduced. Our study shows that subducting serpentinites can impose reducing conditions (oxygen fugacities below $\Delta FMQ - 1$). Moreover, the thermochemical modelling presented here indicates that in situ serpenti-

4.4.4 Article : Low-temperature wollastonite formed by carbonate reduction : a marker of serpentinite redox conditions

nization of anhydrous peridotite during subduction-zone metamorphism is not required to generate reducing conditions. Both during oceanic hydrothermal alteration and later in the subduction zone, reducing conditions far below ΔFMQ can be reached during metamorphism in and around pre-serpentinized ultramafic bodies, as revealed by the occurrences of low-T wollastonite and graphitic material, which imply the presence of H_2 - and possibly CH_4 -bearing aqueous fluids.

4.5 Conclusion

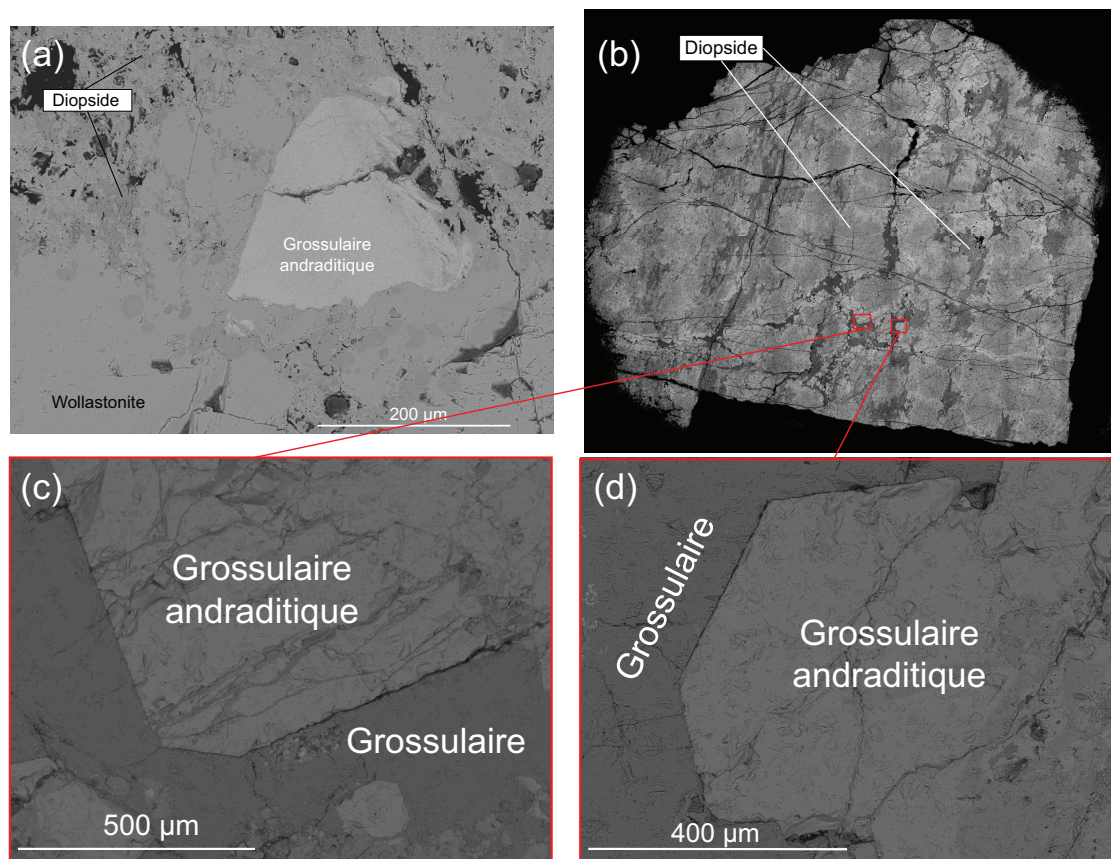


Figure 4.17 – Images en électrons rétrodiffusés de zones de réactions dans (a) un échantillon provenant de la chaîne franciscaine (localité de Leech Lake) et dans (b - d) un échantillon de Corse (localité de Malaspina). Le diopside et le grenat (purement grossulaire ou grossulaire andraditique) sont observés dans ces deux types d'échantillons. La wollastonite est observée en (a), son origine est probablement liée à la présence de serpentinite à proximité (similarité avec l'affleurement de Corse étudié dans ce Chapitre). La wollastonite n'est pas observée en (b - d), ce qui est probablement lié à la nature plus argileuse du sédiment dans cette partie de la zone de réaction.

Nous avons vu dans ce chapitre que des fluides réducteurs peuvent être produits en zone de subduction et induire des réactions formant des minéraux tels que la wollastonite, atypiques pour le contexte.

La réexamination pendant cette thèse d'un échantillon collecté au niveau du complexe franciscain en Californie à la localité de Leech Lake (collection Harker de Cambridge) montre une minéralogie très semblable à celle observée à Malaspina avec de la wollastonite et du grossulaire andraditique (Fig. 4.17a). Il existe 8 affleurements dans le monde où de la wollastonite a été décrite dans des contextes de basse température et haute pression et, dans tous ces cas, elle est décrite à proximité de serpentinites. Cette

4.4.5 Conclusion

présence en contexte de subduction est un marqueur de la réduction des carbonates, donc de la présence de fluides réducteurs dans l'environnement. Cependant, la fréquence d'observation de la wollastonite en zone de subduction est faible comparé à celle des contacts roches sédimentaires / serpentinites. Ceci suggère que la production d'hydrogène associée aux serpentinites est généralement faible, ce qui va de paire avec leur faible potentiel réducteur et l'épaisseur réduite de la zone de réaction (30 cm au maximum).

La chimie du sédiment au contact de la serpentinite joue aussi un rôle sur la formation de la wollastonite. En effet, si l'on se déplace le long du contact, la wollastonite n'est plus observée alors que le grossulaire est nettement plus abondant (Fig. 4.17b - d). Ceci peut être expliqué par l'augmentation de la teneur en aluminium associée aux argiles dans les sédiments. En effet, une modélisation thermodynamique avec Perple_X (Connolly, 2005) montre notamment que la wollastonite disparaît aux dépens du grossulaire quand la quantité en aluminium augmente (Fig. 4.18). Le clinopyroxène a lui un champ de stabilité plus large. Le grossulaire étant communément observé en contexte de subduction, ce changement de la composition du protolithe pourrait être une explication de l'observation limitée de marqueurs de fluides réducteurs.

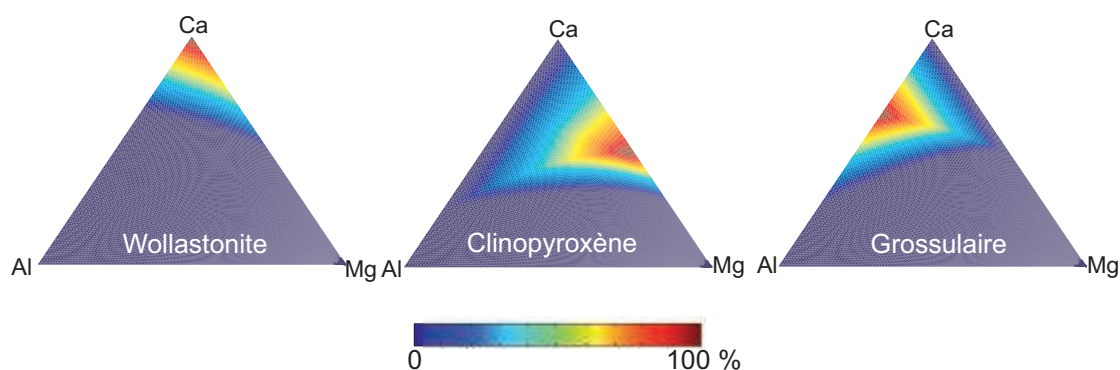


Figure 4.18 – Diagramme ternaire Ca-Mg-Al des modes de wollastonite, clinopyroxène et grossulaire dans les conditions de formation de la zone réactionnelle. Les calculs sont fait à $X_O = 0.2$, 480 °C, 10 kbar et saturation en silicium avec Perple_X (Connolly, 2005). La teneur en wollastonite décroît rapidement aux dépens du grossulaire avec l'augmentation de la teneur en aluminium.

En plus de la wollastonite, la réaction de décarbonatation forme du carbone inorganique. Les caractéristiques de ce carbone font actuellement l'objet d'une étude isotopique et spectroscopique par M. Galvez. Néanmoins, du fait de l'étendue limitée de la zone réactionnelle et de la rareté des affleurements similaires, il me semble que ce type de décarbonatation joue un rôle marginal dans le cycle du carbone.

Généralement, les marqueurs de conditions réductrices dans les serpentinites sont les alliages de fer-nickel comme l'awaruite (Ni_2Fe) stable pour des fugacités en oxygène de l'ordre de 4 à 6 unités logarithmiques sous le tampon QFM (Frost, 1985). Ici, l'étude pétrographique et microscopique à l'échelle du micron n'a pas permis d'identifier de telles phases. Néanmoins, l'étude par microscopie électronique à transmission

4.4.5 Conclusion

des serpentinites bordant le contact avec A. Baronnet montre la présence d'alliages de fer-nickel d'une centaine de nanomètres de large. Il faut désormais chercher à voir si ces phases sont des reliques de la serpentinisation océanique ou ont été formées pendant la subduction, ce qui serait en accord avec les faibles fugacités en oxygène calculées dans ce chapitre.

Par ailleurs, l'une des principales avancées qu'apporte notre étude est le fait que les serpentinites conservent un potentiel réducteur au cours de la subduction. Ces roches peuvent ensuite produire de l'hydrogène lorsqu'elles s'équilibrent avec des fluides plus oxydants. La production d'hydrogène en zone de subduction n'est donc pas limitée à la réaction de serpentinisation proprement dite puisque d'autres réactions similaires d'oxydation du fer / réduction de l'eau peuvent avoir lieu.

La production d'hydrogène par des laitiers sidérurgiques en conditions hydrothermales : un analogue de la serpentinisation

Nous avons vu que l'oxydation du fer ferreux des roches mantelliques réfractaires amenées en conditions hydrothermales au niveau des dorsales lentes produit de l'hydrogène qui, en plus d'influer sur la chimie du milieu, a une densité énergétique de 120 MJ/kg, la plus importante après les matériaux nucléaires. A titre de comparaison, cette valeur est trois fois supérieure à celle du bois et huit fois supérieure à celle du pétrole (Fig. 5.1). De plus, la réaction de l'hydrogène avec l'oxygène lors de la combustion ou dans des piles à combustible produit uniquement de l'eau. Ainsi, de par sa densité énergétique et l'absence de déchets produits, l'hydrogène semble être une source et un vecteur d'énergie idéaux pour répondre au problème énergétique actuel. Cependant, les procédés industriels actuels de production d'hydrogène ont des efficacités comprises entre 9 et 85 % (rapport entre l'énergie que peut fournir l'hydrogène produit et l'énergie nécessaire à sa production ; Holladay, 2009) et 98 % de la production mondiale sont assurés par le reformage de combustibles fossiles qui fait de l'hydrogène une énergie non renouvelable et produit du dioxyde de carbone (Marbán et Valdes-Solís, 2007).

La réaction de serpentinisation semble être une bonne alternative pour produire de l'hydrogène puisqu'elle utilise comme moteur un déséquilibre thermodynamique mis en place par un apport énergétique d'origine tectonique. Malgré tout, l'hydrogène naturel n'est pas encore exploité du fait de problèmes techniques complexes à résoudre (faibles débits, dispersion des sources, corrosivité des fluides hydrothermaux, profondeur et éloignement des côtes des sites situés sur les dorsales ...). Une alternative pourrait être de reproduire la réaction dans des réacteurs en laboratoire. Néanmoins, cette réaction est relativement lente (deux mois pour arriver à terme à l'optimum de température et avec la plus petite taille de grain utilisée dans le Chapitre 3) et il faut broyer et/ou chauffer les

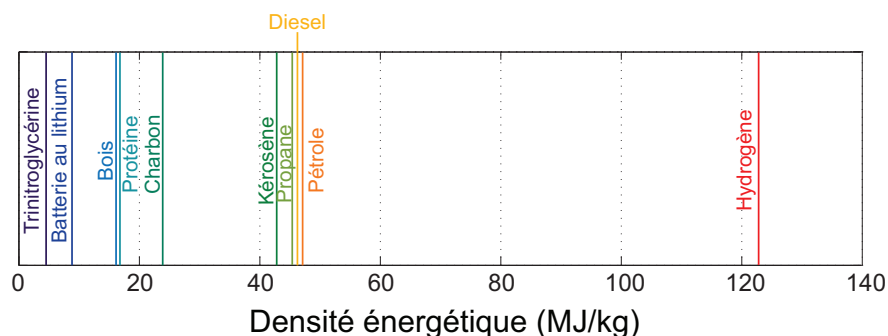


Figure 5.1 – Comparaison de la densité d'énergie pour différents composés. L'hydrogène a la plus forte de densités énergétiques après les composés nucléaires qui sont six ordres de grandeur plus énergétiques.

roches pour améliorer sa cinétique, ce qui est coûteux d'un point de vue énergétique.

Afin de trouver un matériau alternatif aux roches mantelliques, intéressons-nous à la raison de leur teneur élevée en fer ferreux. A cet égard, l'étude de l'évolution de la fugacité en oxygène avec la température pour différentes réactions tampons de phases ferriques se révèle cruciale (Fig. 5.2). En effet, toutes ces réactions tampons donnent des fugacités en oxygène qui augmentent avec la température ou, formulé d'une autre manière, pour une même fugacité en oxygène, le fer peut se trouver sous forme ferrique à basse température et sous forme ferreuse à haute température. La présence de fer ferreux dans les péridotites est donc associée aux températures supérieures à 700 °C qui règnent dans le manteau.

Un bon moyen de trouver un matériau susceptible de produire de l'hydrogène est donc de s'intéresser aux processus de haute température impliquant du fer. Dans l'industrie, une façon de produire l'acier consiste à réduire des minerais d'oxydes de fer (hématite et magnétite principalement) via l'effet combiné de hautes températures (de l'ordre de 1600 °C) et de l'utilisation d'un agent réducteur, le charbon. Dans le détail, les minerais sont d'abord transformés en fer natif et wüstite (minéral de composition FeO) par du monoxyde de carbone et de l'hydrogène produit lors de la gazéification de charbon à haute température. Puis, le précurseur de l'acier alors produit qui est appelé fonte brute et contient des teneurs élevées en carbone, est purifié en y ajoutant de l'oxygène pur pour former du CO₂ à partir du carbone. Cette étape produit des résidus appelés laitiers d'aciérie de conversion (LAC ou BOF slags en anglais), qui contiennent la majeure partie des composés non ferreux du minerai (calcium, aluminium, silicium ...). Ces laitiers contiennent environ 20 % en masse de fer ferreux sous forme de wüstite (Chaurand et al., 2006) et sont pour l'heure considérés comme des déchets et principalement utilisés pour remblayer les routes.

Le but de cette étude a été d'estimer le potentiel de production d'hydrogène des laitiers sidérurgiques de conversion en testant l'impact de différents facteurs (température, taille des particules et pH) sur la cinétique de production d'hydrogène. En outre, le protocole de suivi de la réaction par magnétisme développé dans le Chapitre 2 a été utilisé pour suivre la réaction. Un dispositif de prélèvement de gaz sur les capsules en or a

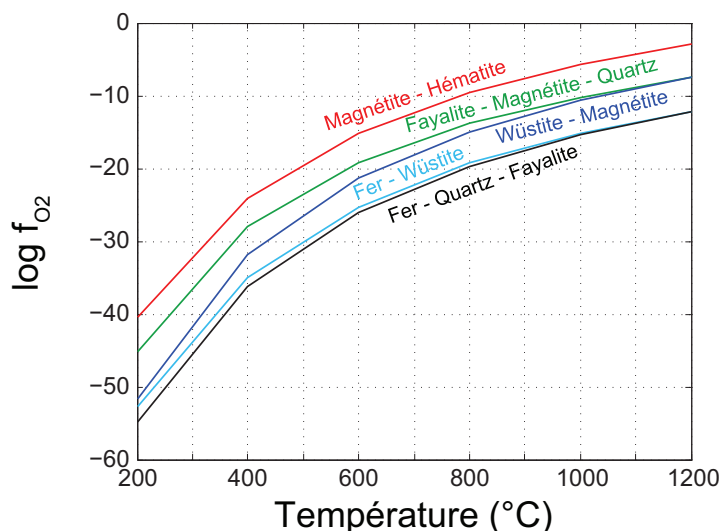


Figure 5.2 – Logarithme en base 10 de la fugacité en oxygène en fonction de la température pour les différentes réactions tampons indiquées. La base de données utilisée ici est celle de SUPCRT (Johnson et al., 1992). La pression a peu d'impact sur ce diagramme et correspond ici à la pression lithostatique pour un géotherme de 30 °C/km. Notez l'augmentation de la fugacité en oxygène avec la température pour tous les tampons.

également été mis en place pour quantifier la part de la formation de magnétite sur la production d'hydrogène.

5.1 Protocole expérimental

Les laitiers sidérurgiques de conversion utilisés dans cette étude nous ont été fournis par une équipe du CEREGE (J-Y Bottero et P. Chaurand) et proviennent de l'aciérie autrichienne de VOEST-VAI à Linz. Ces laitiers se présentent sous la forme de particules de composition et de granulométrie très variées (Chaurand, 2006). Puisque nos expériences doivent être comparables entre elles (et donc utiliser un réactif de départ semblable) et que notre protocole expérimental utilise des capsules scellées de 4 mm de diamètre alors que certaines particules du laitier font plus d'un centimètre, les poudres ont été homogénéisées par un broyage grossier à des tailles inférieures à 50 μm dans un mortier en agate. Quelques expériences ont néanmoins été réalisées sur des particules non broyées les plus représentatives possibles de la granulométrie du lot de départ pour estimer l'impact de la taille des particules sur la cinétique de production d'hydrogène. La composition minéralogique de ces laitiers LAC a été étudiée à l'aide de microscopie électronique et de diffraction des rayons X (Fig. 5.3a). Ces observations confirment que les laitiers contiennent de la wüstite et donc du fer ferreux. Les autres phases majeures qui y ont été observées sont la chaux (CaO) (et son équivalent hydraté, la portlandite, $\text{Ca}(\text{OH})_2$), la larnite ($\text{Ca}_2\text{Si}_2\text{O}_4$), la brownmillerite ($\text{Ca}_2(\text{Al},\text{Fe}^{3+})_2\text{O}_5$) et les carbonates (calcite et aragonite, CaCO_3).

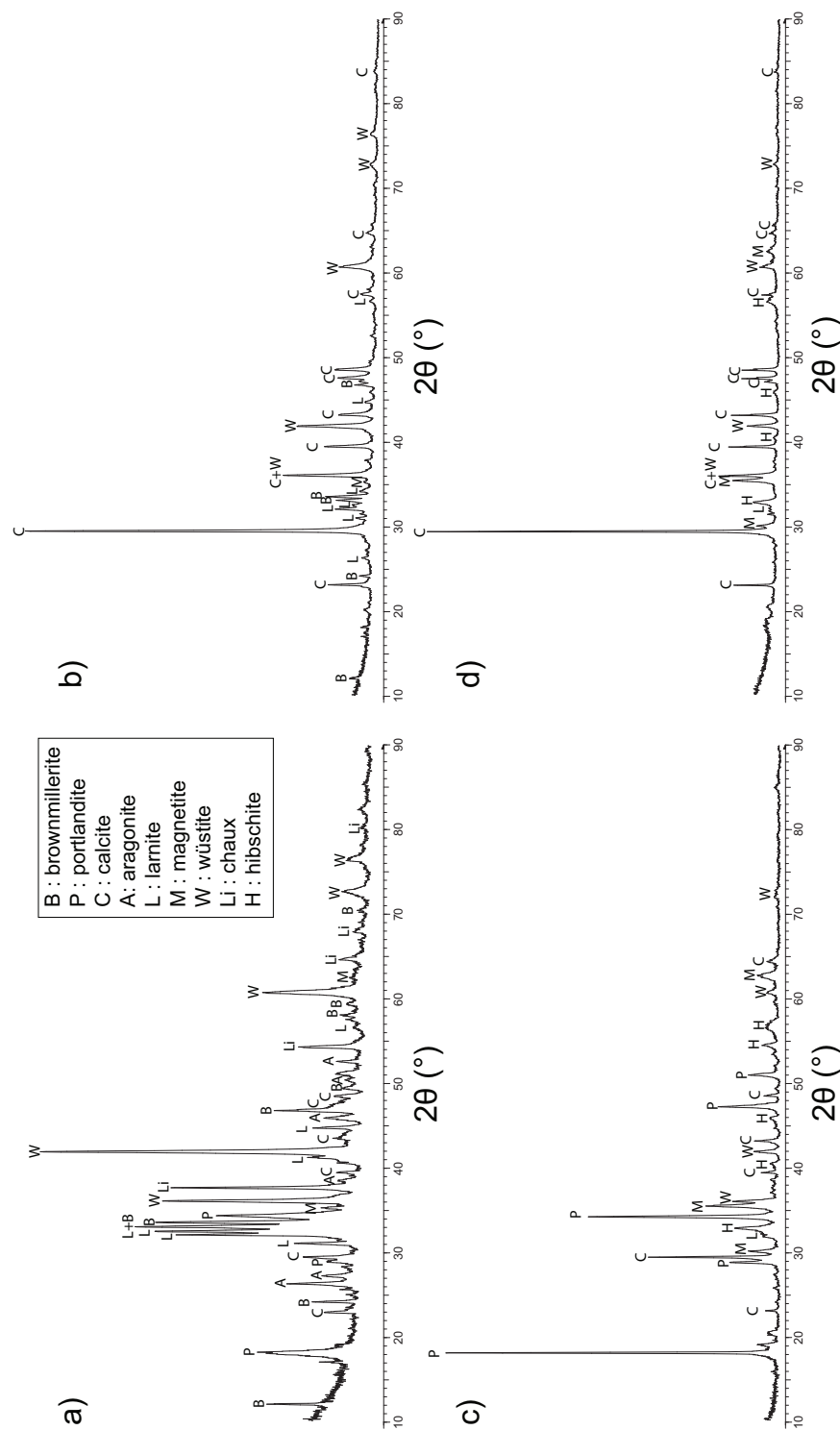


Figure 5.3 – Diffractogrammes sur poudre du lait sidérurgique (a), du lait après carbonatation (b), du lait après réaction pendant 1360 heures à 250 °C et du lait carbonaté après réaction pendant 1360 heures à 250 °C. Les phases associées aux principaux pics sont indiquées.

5.5.1 Protocole expérimental

Ces laitiers ont été, pour certains, carbonatés avant d'être mis à réagir en conditions hydrothermales (Fig. 5.3b). Pour ce faire, les poudres ont été introduites avec de l'eau distillée à température ambiante dans un réacteur puis du CO_2 a été injecté à une pression de 20 bars (Fig. 5.4). Cette opération, en plus de permettre un piégeage du CO_2 , a l'avantage de diminuer le pH qui est sinon très alcalin à cause de la chaux (Huijgen et al., 2005 ; Montes-Hernandez et al., 2009).

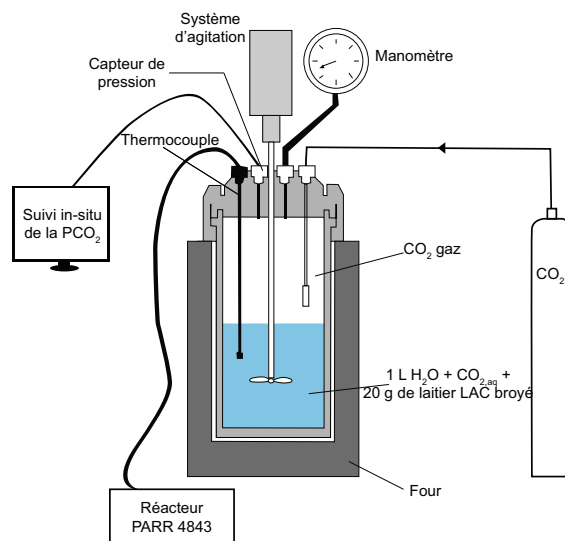


Figure 5.4 – Schéma du dispositif expérimental utilisé pour carbonater les laitiers LAC.

Les laitiers (carbonatés ou non) sont ensuite introduits avec de l'eau dans des capsules en or scellées à 500 bars en fixant la température dans une gamme comprise entre 200 et 400 °C. La production en hydrogène a été suivie à l'aide de trois méthodes :

- la méthode magnétique présentée dans le Chapitre 2 a été utilisée. Le protocole a cependant été simplifié à une mesure des paramètres d'hystérésis à la fin des expériences pour accéder directement à la quantité de magnétite produite.
- la diffraction des rayons X (Fig. 5.3c et d) et, plus particulièrement, l'affinement de structures par la méthode de Rietveld nous ont permis de quantifier l'évolution de la proportion des phases. Cette méthode est moins précise que la méthode magnétique (2 % d'erreur absolue) mais elle donne accès à l'évolution de la teneur de toutes les phases.
- la composition des gaz formés a été mesurée à l'ouverture des capsules en or. Pour ce faire, un protocole de prélèvement de gaz simple a été mis en place. Il consiste à percer la capsule dans une seringue de gros volume close et remplie d'argon, le gaz vecteur de la chromatographie. Puis, le gaz (argon + gaz produit) est échantillonné avec une seringue à gaz de petit volume à travers un septum puis est introduit dans le chromatographe en phase gazeuse (voir les détails dans l'article 5.3). La validité de ces mesures de composition du gaz dépend de la perméabilité de l'or à l'hydrogène. Nous avons estimé cette perméabilité grâce à des expériences complémentaires consistant à quantifier, en fonction du temps et de

la température, la fuite en hydrogène, lui-même, généré par décomposition thermique de l'acide oxalique ($C_2O_4H_2$ qui réagit pour former CO_2 , H_2 , H_2O , CO et CH_4 à des températures supérieures à $170\text{ }^{\circ}C$; Javoy et al., 1978). Les détails sur cette quantification, fournis dans l'article, prédisent que les fuites d'hydrogène à travers l'or sont négligeables dans la plupart des expériences hydrothermales de production d'hydrogène à partir des laitiers LAC.

5.2 Principaux résultats

La production d'hydrogène est principalement associée à l'oxydation de la wüstite en magnétite. Placé à $250\text{ }^{\circ}C$ pendant 70 heures, un kilogramme de laitier permet de produire 5 litres d'un hydrogène pur à 99,995%, ce qui est par exemple 10 000 fois plus pur que lors du reformage des combustibles fossiles. Deux à trois fois plus d'hydrogène peut être mesuré à la fin de l'expérience si la température est de $400\text{ }^{\circ}C$. Ainsi, la réaction est activée thermiquement avec une énergie d'activation d'environ 15 kJ/mol . La pureté de l'hydrogène diminue avec la température à cause d'une production plus importante de CH_4 . La cinétique de production d' H_2 n'est augmentée que d'un facteur 1,5 lors du broyage des poudres, ce qui suggère que ce traitement augmente peu la surface réactive des particules constitutives des laitiers qui sont des agrégats de grains très poreux (Chang et al., 2011).

La carbonatation préalable des laitiers induit des rendements plus faibles à des températures inférieures à $400\text{ }^{\circ}C$ et produit un gaz contenant du méthane. Ainsi, même si cette méthode permet de valoriser les laitiers de deux manières (production d' H_2 et captage du CO_2), elle induit des coûts de production plus importants. Une alternative à ce procédé pourrait consister à carbonater les laitiers après qu'ils ont réagi en conditions hydrothermales et produit de l'hydrogène pur avec un bon rendement. Pour s'avérer plus efficace, cette alternative nécessite de préserver la surface réactive des laitiers lors de leur réaction hydrothermale pour les carbonater ensuite efficacement. Néanmoins, notre protocole expérimental ne nous permet pas encore d'évaluer les avantages et inconvénients de cette méthode car les quantités de poudres utilisées dans les expériences de carbonatation sont deux ordres de grandeur plus importantes que celles introduites dans les capsules d'or pour produire de l'hydrogène.

Pour calculer l'efficacité de notre méthode de production d'hydrogène à partir de laitiers LAC, l'énergie nécessaire à la chauffe du laitier a été calculée à $250\text{ }^{\circ}C$ comme étant de l'ordre de 200 kJ/kg . L'hydrogène produit permet de fournir environ 50 kJ/kg . L'efficacité de ce procédé est donc, à première vue, de 25 % même si d'autres facteurs doivent être pris en compte tels que l'énergie nécessaire au maintien de la température pendant le temps de l'expérience et l'exothermie de la réaction (les laitiers contiennent de la chaux vive dont l'hydratation est susceptible de libérer 300 kJ/kg de laitier).

5.3 Article : High-purity hydrogen gas from the reaction between BOF steel slag and water in the 473 - 673 K range

Benjamin Malvoisin¹, Fabrice Brunet¹, Julie Carlut², German Montes-Hernandez¹, Nathaniel Findling¹, Martine Lanson¹, Olivier Vidal¹, Jean-Yves Bottero³ et Bruno Goffé³

Article soumis à *International Journal of Hydrogen Energy*.

Abstract

A novel method for producing hydrogen with water and BOF steel slag, a siderurgical residue, was developed. The steel slag was reacted with water during 2 to 57 days at 50MPa for temperatures ranging from 473 to 673 K. The quantitative evolution of the slag mineralogy was monitored using X-ray diffraction and by measuring the saturation magnetization (J_s) of the sample which is directly linked to the quantity of produced magnetite (Fe_3O_4). The FeO (wüstite) content of the slag decreased whereas magnetite content increases according to the H_2 producing reaction :



Since the theoretically amount of hydrogen produced by this reaction roughly equals the amount of hydrogen measured by gas chromatography, it is identified as the main source of hydrogen in these experiments. At 523K, ~ 5 NL of H_2 per kg of slag were produced in three days. The kinetics of the reaction were found to slightly depend on the initial particle size (IPS) ; The reaction rate was ~ 1.5 times faster using a slag crushed to an IPS below $50 \mu m$ compared to the uncrushed material. The influence of pH on the kinetics was also tested by carbonating the steel slag beforehand which allowed the sequestration of 142 ± 2 kg of CO_2 per ton of slag. At 523K, slag carbonation lowered the H_2 production kinetics. Activation energies of the reaction of 15 ± 2 and 41 ± 12 kJ/mol were retrieved for uncarbonated and carbonated slags, respectively. The recovered gas was found to contain CH_4 in all the experiments which used carbonated steel slag as starting material as well as in the experiments conducted with non-carbonated steel slag at temperature above 573K. A high purity hydrogen (99.995 %) is however produced below 573K.

5.3.1 Introduction

Hydrogen is a promising energy vector for two reasons : 1) after radioactive substances, it is the fuel with the highest specific energy (above 120 MJ/kg) ; 2) water is the main by-product in hydrogen fuel cell or during combustion. However, nowadays, 98 %

1. Maison des Géosciences, Université de Grenoble 1, ISTERre, CNRS, Grenoble, France.

2. Laboratoire de Géosciences Marines, Institut de Physique du Globe de Paris, CNRS, Paris, France.

3. CEREGE, Université Paul Cézanne - Aix Marseille 3

of the hydrogen is produced by fossil fuel reforming, a high temperature process which is energy consuming and produces greenhouse gases (Marbán et Valdes-Solís, 2007). Consequently, other processes of H_2 production are investigated in order to make hydrogen a renewable energy vector. The steam-iron process is the oldest route for producing hydrogen (Messerschmitt, 1911). It is a cyclic process in which iron oxide (typically, magnetite, Fe_3O_4) is reduced (stage I) and re-oxidized (stage II) at temperatures ranging from 873 to 1173K. Iron reduction is achieved with a reducing gas (generally, a gas mixture of H_2 and CO produced by coal gasification) which reacts with magnetite to form wüstite (FeO) and/or iron metal (Fe). This reduced material is then oxidized back with steam to produce high-purity H_2 and magnetite (Hacker et al., 2000 ; Lorente et al., 2009).

High-tonnage carbon steel production generally consists in a first step of the reduction of the iron ore with a reducing agent such as coke, in a blast furnace. In a later step, removal of carbon is achieved in a basic oxygen furnace (BOF) by blowing pure oxygen onto the molten metal (oxidation to CO and CO_2). This process produces slags (BOF slags) as by-products generally used as road ballast or as land filler. BOF steel slags do contain iron as a main constituent, mainly in the form of FeO (wüstite, [5]). Like in stage II of the steam-iron process, it has been shown that H_2 can be directly produced during the steel-making operations by oxidizing the slags at $\sim 1873K$ with steam (Bhattacharjee et al., 2011 ; Matsuura and Tsukihashi, 2012 ; Sato et al., 2012). However, compared to the steam iron, this process does not produce hydrogen of high purity since CO, CO_2 and CH_4 gases are also present.

As a possible alternative, we propose here to study experimentally the high-purity H_2 -producing potential of BOF steel slags oxidized with water at low temperature (below 750K). The role of temperature, pH and crushing were investigated ; these three parameters are expected to influence the wüstite oxidation kinetics and, thus, the hydrogen production kinetics.

The presence of calcium oxide and hydroxide imposes a high pH to water when contacted with BOF slags (Huijgen et al., 2005). On the other hand, these two calcium-bearing phases are easily carbonated at room temperature. Carbonation allows, at the same time, to reduce the pH (Huijgen et al., 2005 ; Montes-Hernandez et al., 2009) and to sequester up to 270 kg of CO_2 per ton of BOF steel slag (Huijgen et al., 2005 ; Chang et al., 2011). Therefore, the effect of pH lowering on H_2 purity and production has been tested here by carbonating the BOF slag beforehand. Obviously, the consecutive use of BOF slag for CO_2 sequestration and hydrogen production is tested by this mean.

The amount of produced hydrogen was measured by gas chromatography on the recovered gas. The mineralogical evolution of the slag was investigated using quantitative X-ray powder diffraction along with a novel magnetic method (Malvoisin et al., 2012a ; Malvoisin et al., 2012b). From this evolution, the amount of ferrous iron converted into ferric iron was derived since this parameter is expected to be proportional to the amount of produced hydrogen.

5.3.2 Materials and methods

Materials

A Basic Oxygen Furnace (BOF) steel slag was sampled by Chaurand et al. (2006) and used here as a starting material. The BOF steel slag was crushed for ten minutes in a mortar grinder (Retsch® RM 100) and a powder with a particle size ranging from below 1 μm to 50 μm was obtained, referred to as CBOF in the following. Crushing allows to both increase the reactive surface area and to produce a homogeneous starting material. Major element composition was determined by ICP-OES : CaO (44.7 wt.%), FeO (20.58 wt.%), Fe_2O_3 (3.16 wt.%), Fe (2.7 wt.%), SiO_2 (7.6 wt.%), MnO (2.86 wt.%), MgO (4.9 wt.%), Al_2O_3 (1.2 wt.%) and P_2O_5 (1.61 wt.%).

Experiments

Carbonation procedure The steel slag was reacted with CO_2 following the procedure described in (Montes-Hernandez et al., 2009). Twenty grams of the crushed steel slag (CBOF) were loaded in a 2 L hastelloy PARR® autoclave together with one litre of de-ionized water (resistivity of 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$). The experiment was conducted at room temperature ($296 \pm 1\text{K}$) for 6 days under constant stirring. After dispersion of the BOF steel slag into water, CO_2 was injected in the reactor to reach an initial pressure of twenty bars. The pressure drop (P_{drop}) associated with both CO_2 dissolution in water and CO_2 sequestration in carbonate minerals was recorded as a function of time until pressure stabilized. Montes-Hernandez et al. (2009) have shown that the Ca concentration in water has little impact on the measured pressure drop associated with CO_2 dissolution (P_{diss}). Consequently, P_{diss} was measured with the same set-up but without the slag sample, i.e. pumping CO_2 in a vessel only filled with de-ionized water. The pressure drop associated with CO_2 sequestration (P_{seq}) was estimated by subtracting P_{diss} to P_{drop} . CO_2 sequestration was also quantified by thermogravimetric analyses (TGA) using a TGA/SDTA 851e Mettler Toledo instrument. About 10 mg of powder ($\pm 0.1 \mu\text{g}$) were heated from 303 to 1473 K ($\pm 0.25\text{K}$) at a rate of 10K/min in N_2 . At the end of the carbonation experiments, the solid fraction was separated by centrifugation (15 min at 13,000 rpm) and then dried during 48 h at 353K. The carbonation product, referred to as CARBOF in the following, was used in further hydrogen production experiments. The native pH of CBOF and CARBOF powders was determined at 298K at the end of the carbonation stage for CARBOF and after its stabilization in water with a water to rock ratio of 50 (identical to the one of the carbonation experiment) for CBOF.

Hydrogen production experiments A total of 32 experiments was carried out (see Table 5.1 for details). BOF, CBOF or CARBOF powders were loaded in 2 to 3 centimetres length gold tube (4.0 mm outer diameter and 3.6 mm inner diameter) with de-ionized water (resistivity of 18.2 $\text{M}\Omega\cdot\text{cm}$) in a water to solid mass ratio ranging from 0.15 to 5.6. The capsules were welded shut and placed in horizontal cold-seal pressure vessels. Run temperatures, ranging from 473 to 673K, were measured with a Ni-NiCr thermocouple and regulated to within 1K (see Brunet and Chopin, 1995). A pressure of

5.5.3 Article : High-purity hydrogen gas from the reaction between BOF steel slag and water in the 473 - 673 K range

Run n°	Reactant	M reactant	M water	Temperature	Duration	Jrs/Js	Hcr/Hc	Js	M magnetite	H ₂ MAG	H ₂ GC	CH ₄	CO ₂
		mg	mg	°C	hr			μA.m ²	wt. %	mol/kg	mol/kg	10 ⁻⁴ mol/kg	
Initial Powder	CBOF					0.050	7.14		2.21				
COLAC2	CBOF	74.2	80.4	300	162.7	0.219	2.09	436.9	11.25	0.362	0.358	0.705	x
COLAC3	CBOF	102.6	20.0	300	216.0	0.235	1.96	556.6	13.29	0.450	0.393	1.470	
COLAC4	CBOF	84.8	40.3	250	70.4	0.183	2.60	291.2	7.32	0.192	0.167	n.d.	
COLAC5	CBOF	77.6	80.7	250	70.4	0.178	2.68	281.8	6.48	0.156	0.189	n.d.	
COLAC6	CBOF	47.9	119.6	250	70.4	0.176	2.61	205.7	7.06	0.181	0.220	n.d.	
COLAC7	CBOF	41.6	231.3	250	142.8	0.171	2.63	208.5	7.69	0.208	0.174	n.d.	
COLAC8	CBOF	81.9	80.6	250	1362.0	0.200	2.19	412.0	12.5	0.416	0.484	n.d.	
COLAC9	CBOF	81.4	80.5	250	329.3	0.159	2.70	511.9	9.01	0.265	0.229	n.d.	
COLAC10	CBOF	81.6	80.3	350	65.3	0.213	2.09	439.8	10.9	0.346	0.254	0.962	
COLAC11	CBOF	85.9	80.6	200	497.0	0.178	3.01	223.9	5.59	0.117	0.214	n.d.	
COLAC12	CBOF	94.0	80.4	400	43.2	0.213	2.26	497.0	9.77	0.298	0.323	5.342	
COLAC14	CBOF	83.6	80.7	250	785.7	0.218	2.20	481.8	9.54	0.288	0.323	0.717	
COLAC15	CBOF	81.1	80.3	300	66.0	0.189	2.47	238.9	7.59	0.203	0.215	0.296	
COLAC17	CBOF	81.1	81.0	200	69.2	0.098	4.10	237.9	5.49	0.113	0.105	0.167	
COLAC18	CBOF	80.6	80.4	400	68.3	0.224	2.14	420.0	10.10	0.312	0.265	3.376	
OL2C1	BOF	81.33	80.62	400	68.3	0.249	1.99	307.0	8.17	0.229	0.124	1.242	
OL2C2	BOF	86	80.2	250	690.1	0.250	2.11	275.8	5.46	0.111	0.206	n.d.	
Initial Powder	CARBOF					0.064	5.74		1.28				
COLACE11	CARBOF	95.49	14.98	200	167.6	0.156	2.49	274.5	5.39	0.023	0.027	3.399	x
COLACE12	CARBOF	63.33	60.27	300	141.1	0.222	2.12	234.8	9.73	0.210	0.141	3.059	x
COLACE14	CARBOF	40.93	110.9	250	142.8	0.200	2.21	175.9	7.60	0.118	0.102	1.753	
COLACE16	CARBOF	78.45	40.06	250	142.8	0.198	2.26	354.1	6.68	0.079	0.074	1.489	
COLACE17	CARBOF	79.1	80.03	250	1362.0	0.201	2.27	359.0	8.91	0.175	0.171	1.663	
COLACE18	CARBOF	81.12	80.29	250	329.3	0.169	2.52	357.4	7.65	0.121	0.086	1.391	
COLACE19	CARBOF	80.12	80.3	350	65.3	0.214	2.16	450.1	9.07	0.182	0.181	2.137	
COLACE110	CARBOF	79.65	80.59	200	497.0	0.179	2.54	287.9	6.22	0.059	0.078	0.890	
COLACE111	CARBOF	80.17	80.31	400	43.2	0.221	2.33	456.1	9.67	0.208	0.213	6.025	
COLACE112	CARBOF	80.96	80.11	250	785.7	0.205	2.31	326.1	7.54	0.116	0.203	1.981	
COLACE114	CARBOF	82.48	80.32	300	66.0	0.198	2.38	272.2	7.37	0.118	0.095	0.830	
COLACE115	CARBOF	84.02	80.25	400	66.2	0.200	2.31	535.9	12.95	0.349	0.206	3.860	x
COLACE116	CARBOF	82.26	80.2	200	69.2	0.118	3.17	164.6	4.02	0.000	0.001	n.d.	

M reactant, initial mass of reactant; M water, initial mass of water; Jrs, saturation remanent magnetization; Js, saturation magnetization; Hcr, remanent coercivity; Hc, intrinsic coercivity; M magnetite, total mass of produced magnetite; H₂ MAG, amount of hydrogen produced deduced from the magnetic measurement; H₂ GC, amount of hydrogen produced deduced from gas chromatography; CH₄, amount of methane produced deduced from gas chromatography measurement; CO₂, detection of carbon dioxide with gas chromatography.

TABLE 5.1 – Experimental conditions, magnetic properties and quantities of produced gases

50 MPa was applied to all experiments by pumping either argon or water into the vessel. The experiments were finally quenched and both gas and solid analysed.

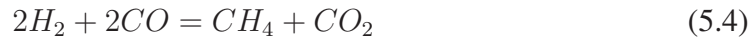
Strategy to evaluate the H₂ permeability of the gold sample container Gas production can be dramatically underestimated if the gold capsule is permeable to hydrogen at the run conditions. Therefore, the permeability of the gold sample container to hydrogen was evaluated by conducting similar hydrothermal experiments but with oxalic acid (C₂O₄H₂) as starting material. At temperature above 443K, oxalic acid decomposes as follows (Javoy et al., 1978) :



The components produced by this reaction can then react together to various extents depending on run duration and temperature according to the two following reactions :



and



Following Eq.5.2, Eq.5.3 and Eq.5.4, the number of moles of hydrogen produced during the decomposition of oxalic acid can be deduced from the measurement of the other gas components as follows :

$$n_{H_2c} = \frac{n_{CO_2} - n_{CO} - 5n_{CH_4}}{2} \quad (5.5)$$

where n_{H_2c} is the calculated number H_2 moles and n_{CO_2} , n_{CO} and n_{CH_4} are the measured number of moles of CO_2 , CO and CH_4 , respectively.

Analytical methods

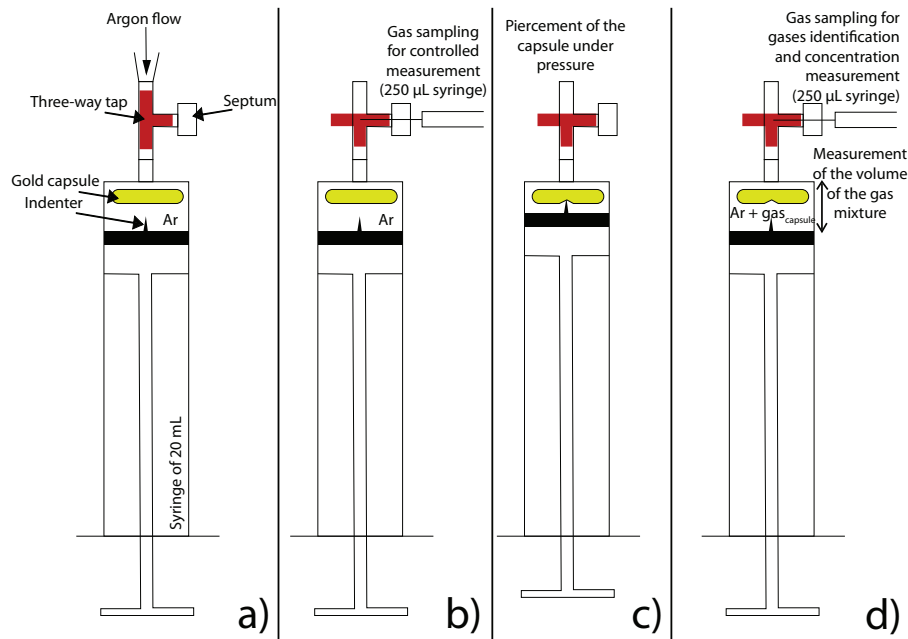


Figure 5.5 – Sketch of the gas sampling set-up. a : the syringe of 20 mL is filled with the gold capsule and argon. b : a controlled measurement is made by sampling the gas in the closed 20 mL syringe with a 250 µL syringe through the septum. c : the gold capsule is pierced by using an indenter. d : the volume and the composition of the gas in the 20 mL syringe are measured.

Gas analysis Gas sampling for gas chromatography (GC) analysis was achieved by placing the gold capsule in a syringe equipped with an indenter and a three-way tap (Fig. 5.5a). We used a Clarus 500 gas chromatograph (PerkinElmer®) equipped with a thermal conductivity detector. The syringe was filled with the same gas as the gas carrier of the GC (Ar, 99.995 %). Before piercing the capsule, a blank measurement was carried out on Ar injected in the syringe (Fig 5.5b). Then, the capsule was pierced and the experimental gas produced released in the syringe (Fig. 5.5c). The gas mixture (argon + sampled gas) was sampled through the septum placed on one way of the tap (Fig. 5.5d) and analyzed by GC. This latter procedure was repeated three times to verify the homogeneity of the gas mixture and the reproducibility of the measurement.

Solid characterization The recovered solid products were first dried for 48h in air at 353K. Then, part of the sample powder was mounted on a double-sided carbon tape and characterized by field emission SEM (Zeiss-Sigma™ equipped with a 50 mm² EDS detector; X-MaxTM from Oxford Instrument, Ecole normale supérieure, Paris). Another part of the run products was embedded in epoxy and polished for mineral chemistry characterization with FE-SEM, SEM (Hitachi S2500, ISTERre, Grenoble) and electron microprobe (Cameca SX100, Camparis, Paris). The powders were also analyzed by XRPD with a Bruker D5000 or D8 diffractometer (ISTERre). The instruments were operating with CuK α radiation, step size of 0.026°2 θ and a counting parameter of 8 s. The divergence slit, the anti-scatter slit, and detector slit were 1, 1, 0.2 mm, respectively. The X-ray patterns were analyzed with Rietveld using the BGMN software (Taut et al., 1998). Portlandite, magnetite, wüstite, calcite, lime and α -ferrite were refined using the internal structure database of BGMN whereas the crystal structures given by Saafeld and Klaska (1981), Colville and Geller (1971) and Basso et al. (1983) were used for larnite, brownmillerite and hirschite, respectively.

The amount of magnetite produced by ferrous iron oxidation was estimated from the saturation magnetization (J_s) of the sample (Malvoisin et al, 2012a). J_s was measured using a Princeton Micromag Vibrating Sample Magnetometer 3900 at (IPGP, Paris). A proportionality factor of 92 A.m²/kg was used to convert the J_s signal into a quantity of magnetite (Malvoisin et al, 2012a).

5.3.3 Results

Mineralogical composition of the starting slag materials

The main mineral constituents of the CBOF powder (proportions are given in Table 5.2) are :

- larnite (Ca₂SiO₄) with up to 2 wt.% of FeO and in solid solution with \sim 10 mol.% Ca₃(PO₄)₂. This phase is referred to as P-larnite in the following.
- a mixture between brownmillerite, Ca₂(Al,Fe³⁺)₂O₅, and perovskite (CaTiO₃) referred to as Ti-brownmillerite.
- a (Fe,Mg,Mn,Ca)-oxide referred to as Mg-wüstite.
- lime (CaO) containing up to 10 wt.% of FeO and MnO along with portlandite,

5.5.3 Article : High-purity hydrogen gas from the reaction between BOF steel slag and water in the 473 - 673 K range

Ca(OH)₂, and calcium carbonates (calcite and aragonite) resulting from the atmospheric hydration and carbonation of lime, respectively.

Run n°	Reactant	Portlandite	Magnetite	Wüstite	Larnite	Calcite	Brownmillerite	Lime	Aragonite	Iron	Hibschite	Fe ³⁺ /Fe _{tot}
		Ca(OH) ₂	Fe ₃ O ₄	(Fe _{0.80} Mn _{0.08} Mg _{0.30} Ca _{0.02})O	9.Ca ₂ SiO ₄ +1Ca ₃ (PO ₄) ₂	CaCO ₃	Ca ₂ (Al _{0.36} Fe _{1.28} Ti _{0.23})O _{4.9}	(Ca _{0.92} Mn _{0.03} Fe _{0.05})O	CaCO ₃	Fe	Ca ₃ Al _{1.4} Fe _{0.8} (SiO ₄) ₂ (OH) ₄	
		wt. %	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %	wt. %	mole fraction
Initial Powder	CBOF	11.0	0.6	24.0	25.8	3.3	16.4	7.2	10.9	0.7	0.1	0.27
COLAC2	CBOF	22.5	11.2	8.5	11.8	10.5	12.2	1.7	0	0.4	21.2	0.55
COLAC3	CBOF	24.8	14.7	6.3	8.7	13.2	8.9	0.2	0	0.3	22.9	0.59
COLAC4	CBOF	24.9	6.2	11.4	9.3	13.5	6.8	0.3	0	0.5	27.0	0.41
COLAC5	CBOF	20.7	5.4	15.4	10.6	12.8	12.6	0.4	0	0.7	21.3	0.40
COLAC6	CBOF	21.1	6.0	15.7	9.9	12.3	12.5	0.6	0	0.8	21.1	0.40
COLAC7	CBOF	18.2	6.3	23.8	9.5	11.0	11.4	0.2	0	1.0	18.7	0.31
COLAC8	CBOF	23.6	10.6	8.1	10.0	13.9	6.7	0.7	0	0.3	26.0	0.52
COLAC9	CBOF	24.9	7.0	16.0	9.2	11.7	11.0	0.4	0	0.6	19.3	0.40
COLAC10	CBOF	20.5	10.6	11.6	10.3	12.1	10.8	0.1	0	0.3	23.6	0.49
COLAC11	CBOF	22.2	4.3	13.5	10.5	12.3	7.3	0.4	0	0.5	28.9	0.36
COLAC12	CBOF	23.1	11.1	12.8	9.0	12.3	11.7	0.1	0	0.2	19.6	0.48
COLAC14	CBOF	24.1	9.6	7.9	8.8	12.1	7.8	0.5	0	0.3	28.9	0.53
COLAC15	CBOF	22.6	7.0	12.2	9.1	13.2	8.3	0.9	0	0.4	26.3	0.43
COLAC17	CBOF	23.5	2.9	13.5	7.3	13.1	7.0	0.5	0	0.4	31.8	0.34
COLAC18	CBOF	22.0	11.8	12.3	7.0	13.8	11.9	0.1	0	0.2	20.8	0.50
OL2C1	BOF	34.6	10.6	16.1	11.7	3.9	8.1	4.0	0	0.4	10.5	0.40
OL2C2	BOF	37.2	6.0	13.3	2.3	4.8	19.3	0.5	0	0.2	16.3	0.50
Initial Powder	CARBOF	0	1.1	19.7	8.6	48.6	12.6	0.7	3.1	0.8	5.0	0.28
COLACE11	CARBOF	0	4.4	21.4	10.1	34.7	5.3	0.4	0	0.6	23.1	0.25
COLACE12	CARBOF	0	10.4	11.8	7.9	39.9	5.0	0.2	0	0.2	24.5	0.45
COLACE14	CARBOF	0	7.8	16.1	8.9	37.1	4.7	0.3	0	0.4	24.8	0.35
COLACE16	CARBOF	0	7.4	14.2	9.6	36.2	6.5	0.3	0	0.5	25.3	0.39
COLACE17	CARBOF	0	10.9	16.4	4.2	45.8	3.8	0.2	0	0.4	18.3	0.37
COLACE18	CARBOF	0	8.0	18.0	10.6	43.7	3.2	0.5	0	0.5	15.7	0.30
COLACE19	CARBOF	0	10.1	16.4	7.8	38.6	7.3	0.2	0	0.1	19.5	0.40
COLACE110	CARBOF	0	5.8	15.9	7.3	44.3	4.7	0.3	0	0.3	21.5	0.32
COLACE111	CARBOF	0	10.6	15.0	9.5	40.3	8.0	0.3	0	0.2	16.1	0.42
COLACE112	CARBOF	0	7.3	13.7	7.5	41.3	4.3	0.3	0	0.2	25.4	0.37
COLACE114	CARBOF	0	7.0	15.7	8.1	39.5	6.0	0.5	0	0.3	22.8	0.36
COLACE115	CARBOF	0	10.9	18.4	8.5	37.3	11.3	0.4	0	0.1	13.2	0.41
COLACE116	CARBOF	0	3.3	16.7	8.9	40.7	5.1	0.3	0	0.4	24.5	0.27

TABLE 5.2 – Results of the Rietveld analysis

Ferrite (Fe) was also detected with SEM and X-ray powder diffraction.

In comparison, CARBOF powder contains less P-larnite, Ti-brownmillerite and Mg-wüstite. Lime and aragonite were not observed and calcite occurred as the single carbonate. Additionally, a calcic hydrogarnet (hibschite) was also detected in the CARBOF starting material.

In all the run products (i.e. with CBOF or CARBOF as starting materials), an iron oxide was observed under the SEM (Fig. 5.6). X-ray diffraction and the low coercivity of the samples, which saturate by 300 mT, indicated that this iron oxide was magnetite. SEM and EDS analyses showed the presence of a rhombohedral calcium rich phase (Fig. 5.6). Furthermore, TGA display a weight loss of around 12% between 973 and 1073 K

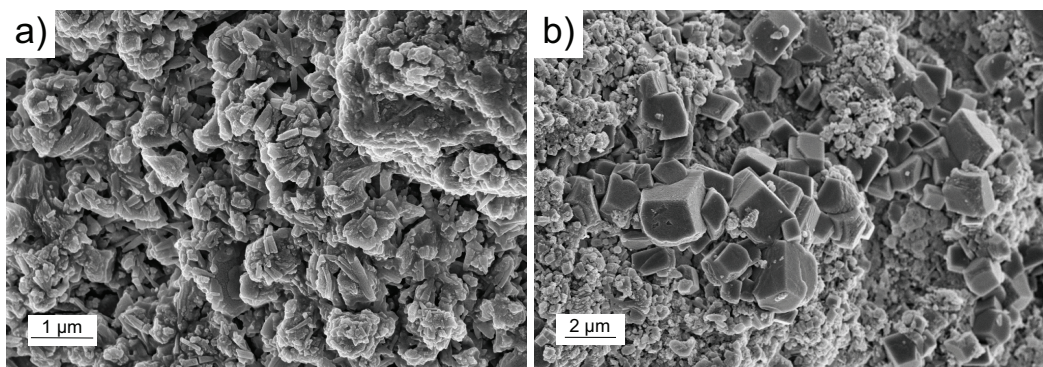


Figure 5.6 – SEM images of the surface of CBOF (a) and CARBOF (b) powders showing the formation of rhombohedral calcite in CARBOF.

(Fig. 5.7). These two latter results are indicative of the occurrence of calcite which was also detected with X-ray diffraction.

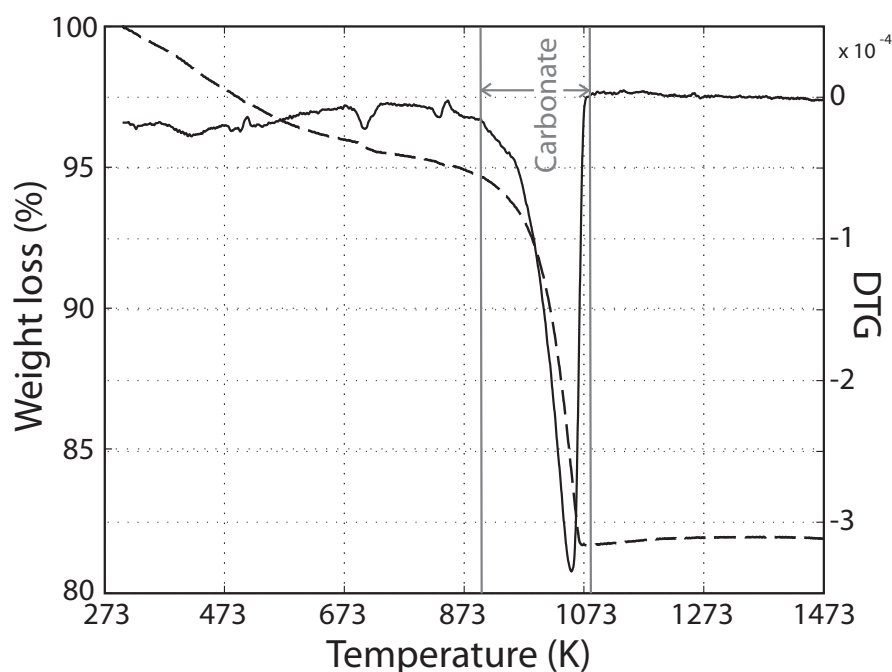


Figure 5.7 – Thermogravimetric (dashed line) and derivative thermogravimetric (DTG ; plain line) analyses of the carbonated BOF steel slag.

The amount of carbonate formed during the carbonation experiments was estimated by using both the pressure drop associated with carbonate formation (P_{seq}) and TGA data. P_{seq} after 6 days of experiments was of 1.25 ± 0.5 bar. This corresponds to a sequestration of 112 ± 44 kg of CO_2 per ton of steel slag. TGA data indicated that CO_2 degassing associated with thermal decarbonation accounts for a weight loss of 0.810 wt.% in CBOF and of 13.1 wt.% in CARBOF. The conversion of these values into a

quantity of sequestered CO_2 during the experiment yields an uptake of 142 ± 2 kg of CO_2 per ton of steel slag. This result is consistent, within uncertainty, to the estimate using Pseq. Carbonation induces a pH drop from 12.67 (CBOF) down to 6.86 (CAR-BOF), as measured at 298K.

Gold permeability with respect to H_2

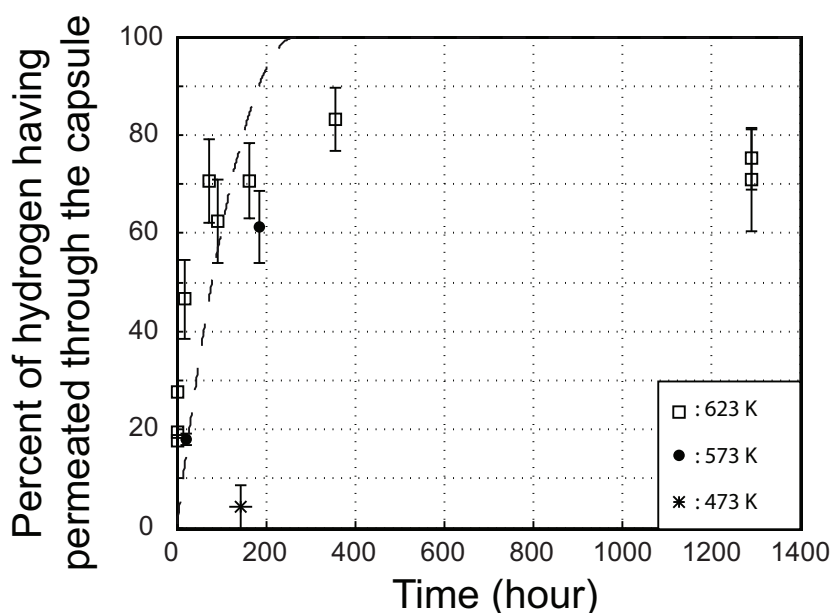


Figure 5.8 – Percentage of hydrogen having permeated through gold as a function of time in experiments on acid oxalic decomposition at three different temperatures. Note that at least 20 % of the initial hydrogen remained after 1300 hr in the gold capsule at 350 °C. Dashed line is the best fit to the evolution of the permeability by using the formalism of Chou (1986).

As shown by Chou (1986), permeability of gold with respect to hydrogen mainly depends on temperature and hydrogen fugacity gradient. We investigated gold permeability by measuring the leakage of H_2 produced by the decomposition of oxalic acid contained in a gold capsule. The external H_2 fugacity ($f\text{H}_2$), i.e. in the autoclave, is considered negligible compared to the inner $f\text{H}_2$ due to the large volume of the autoclave. The inner $f\text{H}_2$ is imposed by the amount of oxalic acid (7.10^{-5} to 12.10^{-5} moles) in capsules which are all designed with the same geometry (length, diameter and thickness of gold). A H_2 leakage percentage was derived from the comparison between measured and calculated amounts (see § 5.3.2) of hydrogen (Fig. 5.8). A permeability constant, $\kappa = 1.5.10^{-13}$ $\text{g.cm}^{-1}\text{sec}^{-1}\text{bar}^{-1/2}$, at 623K was derived by fitting the time evolution of the leakage percentage using the formalism of Chou (1986). This constant is two orders of magnitude higher than expected from the extrapolation down to 623K of the H_2 permeability data of Chou (1986) measured at 200 MPa in the 873 - 1085K range. After 150 hours, a hydrogen leakage of 5, 60 and 70 % occurred at temperatures of 473, 573 and 623K,

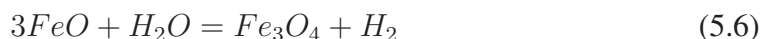
respectively. This result suggests that hydrogen did not significantly permeate in experiments conducted at temperature below 573K. Moreover, at 623K, hydrogen leakage stabilised at a value of $70 \pm 15 \%$, i.e. for $\sim 3.10^{-5}$ mole of hydrogen remaining in the capsule. This value can be converted into a given fH_2 and fH_2 gradient since external fH_2 is considered as negligible. In conclusion, hydrogen leakage through the walls of our gold capsules is only significant at temperatures above 623K and / or when the hydrogen content exceeds $\sim 3.10^{-5}$ mole in the capsule.

Chemical and mineralogical evolution of the BOF slag

Mineralogical evolution of the solid phases and iron redistribution The mineralogical evolution of the slag (Table 5.2) can be summarized as follows : The Ti-brownmillerite content decreased whereas the hirschite content increased from 0 and 5 wt.%, respectively, in CBOF and CARBOF, to an average value of 22 wt.%. The total ferric iron contained in these two minerals was rather constant with values of $8.1.10^{-4} \pm 0.7.10^{-4}$ and $5.8.10^{-4} \pm 1.0.10^{-4}$ mol per gram of powder in the CBOF and CARBOF experiments, respectively. This result suggests that hirschite formed at the expense of Ti-brownmillerite and that, therefore, hirschite formation was not the product of an oxidation reaction.

P-larnite content decreases from 26 wt.% in the CBOF powder to 8.8 ± 1.9 wt.% in all the experiments whatever their duration and even in the carbonation experiments performed at ambient temperature. Apparently, P-larnite reacted at the early stage of the hydrothermal treatment. P-larnite contained up to 2 wt.% of ferrous iron that could have been oxidized during this early stage.

Mg-wüstite content was found to decrease whereas magnetite content increased in the course of the hydrothermal process. These variations appear to be proportional as shown in Fig. 5.9. For example, the concentration in Mg-wüstite decreased from 24 ± 2 wt.% to 6 ± 2 wt.% whereas the magnetite content increased from 1 ± 2 wt.% to 15 ± 2 wt.% in COLAC3 (Table 5.2). Magnetic measurements also attested for a strong increase in the magnetite content in all experiments (Table 5.1). Texturally, magnetite seems to grow at the expense of Mg-wüstite since it is found to rim Mg-wüstite grains (Fig. 5.10). It can be inferred from these results that the main magnetite forming reaction is the oxidation of wüstite :



In the experiments using CBOF as starting material, lime was hydrated into portlandite. Since lime contained 5 mol.% of FeO, this hydration reaction induced the oxidation of ferrous iron in the system following Eq.5.6. The disappearance of ferrite is likely due to its oxidation into magnetite. However, with an initial abundance of less than 2%, ferrite oxidation cannot contribute significantly to the total amount of produced magnetite.

Gaseous phase chemistry H_2 was produced in all experiments. Up to 0.42 and 0.32 mole of H_2 per kg of reactant was produced in COLAC8 and COLAC12 at 523 and

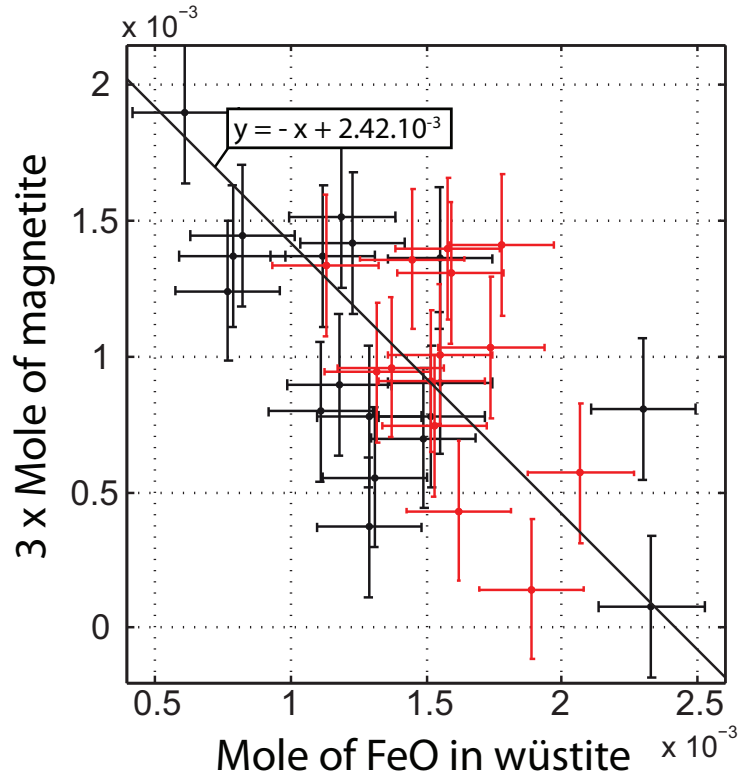


Figure 5.9 – Coupled evolution of the wüstite and magnetite contents derived from Rietveld analyses. The experiments on hydrogen production using BOF/CBOF are in black and CARBOF in red.

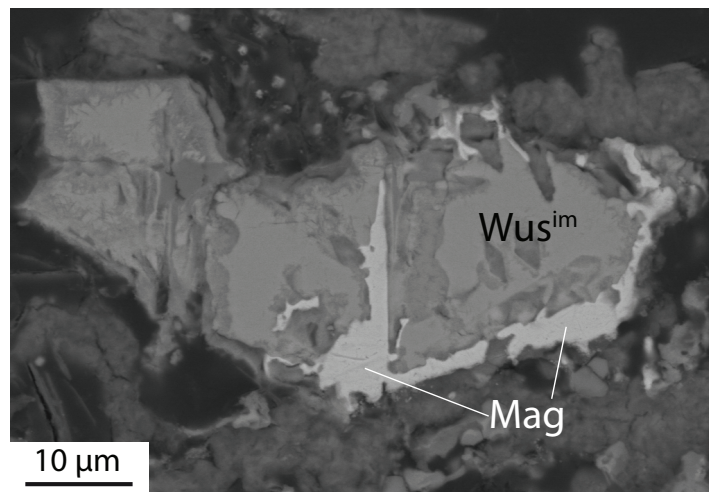


Figure 5.10 – Backscattered electron image of a wüstite grain partially replaced at its rim by magnetite.

673K for 1362 and 43 hr, respectively. CH_4 was detected in all CARBOF experiments but COLACE116, with an average molar CH_4/H_2 ratio of ca. 0.016.

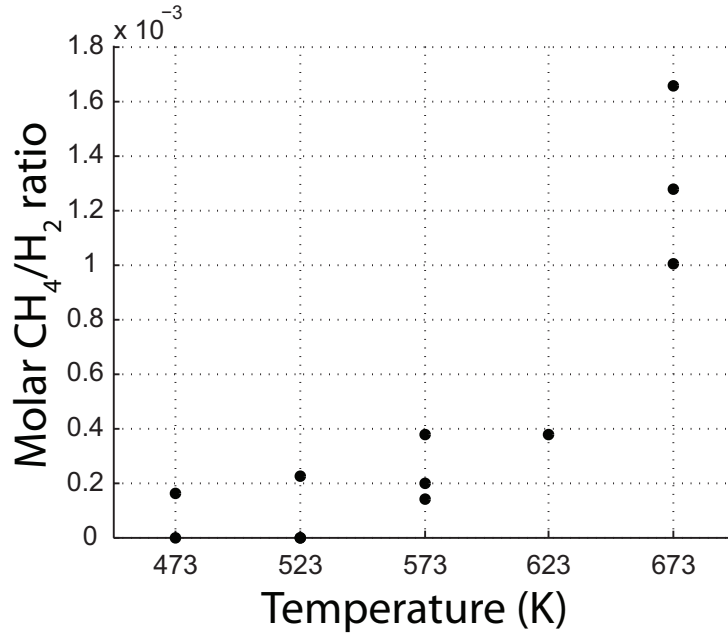


Figure 5.11 – CH₄/H₂ ratio as a function of temperature in experiments using CBOF powder as starting material.

In BOF and CBOF, CH₄ production is one to two orders of magnitude lower and the averaged CH₄/H₂ ratio increases from 7.10⁻⁵ at 473K to 1.3.10⁻³ at 673K (Fig. 5.11).

Concentrations of CO₂ close to the detection limit of the GC were also detected in one CBOF experiment and in three CARBOF experiments (Table 5.1).

Chemical reaction of H₂ production Figure 5.12 shows that hydrogen production is clearly correlated to the increase of Fe³⁺ proportion in the powder. The main Fe³⁺-bearing phase that was produced during the experiments is magnetite which can be precisely quantified by magnetic measurements (Malvoisin et al., 2012a). As shown above, magnetite was mainly produced through the oxidation of wüstite. Eq. 5.6 shows that one mole of hydrogen should be produced per mole of magnetite.

This mass balance relationship is verified in all experiments, i.e. either BOF/CBOF or CARBOF (Fig. 5.13). H₂ production results directly from the oxidation of wüstite according to Eq.5.6. Furthermore, Figure 5.13 shows that significant magnetite can form without producing hydrogen at the beginning of the hydrothermal treatment. This formation is probably related to a reduction preliminary to H₂ production of the oxidized components of the slag as followed :



Kinetics of hydrogen production

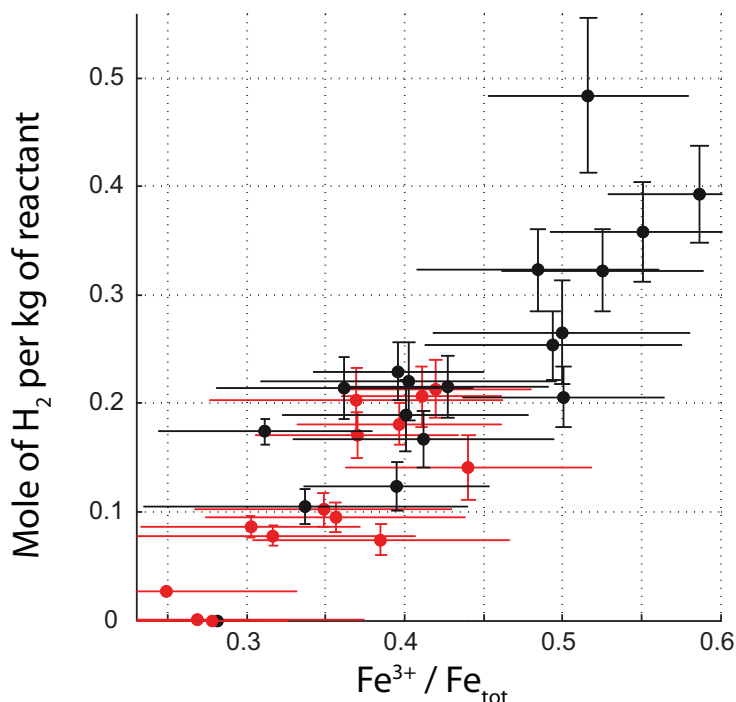


Figure 5.12 – Relationship between the quantity of produced hydrogen and the $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}_{\text{tot}}$ ratio in the powder, derived from the Rietveld analysis and the average composition of the phases. The experiments using CBOF and CARBOF as starting materials are in black and red, respectively.

Kinetics of hydrogen production at 523K / 50 MPa The hydrogen production rate with CBOF plotted as a function of time shows two regimes (Fig. 5.14). First, very high kinetics of hydrogen production are observed below 50 hr (15-20% of reaction progress with a production rate of 0.4 % / hr). This stage is interpreted as resulting from the fast reaction of small wüstite grains, lime, ferrite and part of P-larnite (Table 5.2). These compounds contain Fe^0 or Fe^{2+} which are oxidized and incorporated into magnetite. Then, the production rate of hydrogen decreases down to ~ 0.024 %/hr. This stage corresponds to the oxidation of Mg-wüstite into magnetite according to reaction Eq.5.6.

Influence of the initial particle size The influence of the initial particle size (IPS) on the kinetics of hydrogen production can be evaluated by comparing experiments using BOF as starting material (OL2C1 and OL2C2; IPS < 4 mm) with experiments using CBOF (COLAC14 and COLAC18; IPS < 50 μm). At 523K after ~ 700 hr, the extent of the reaction reached 17 % with BOF and 28 % with CBOF. At 673K after 68 hr, reaction progress reached 24 % in BOF and 33 % in CBOF. Overall, crushing is found to increase the H_2 production kinetics by a factor of 1.4 to 1.7 only.

Influence of the temperature After ~ 70 hr, the reaction progress reached 10 % at 473K whereas it reached 32 % at 673K suggesting that the reaction is thermally activa-

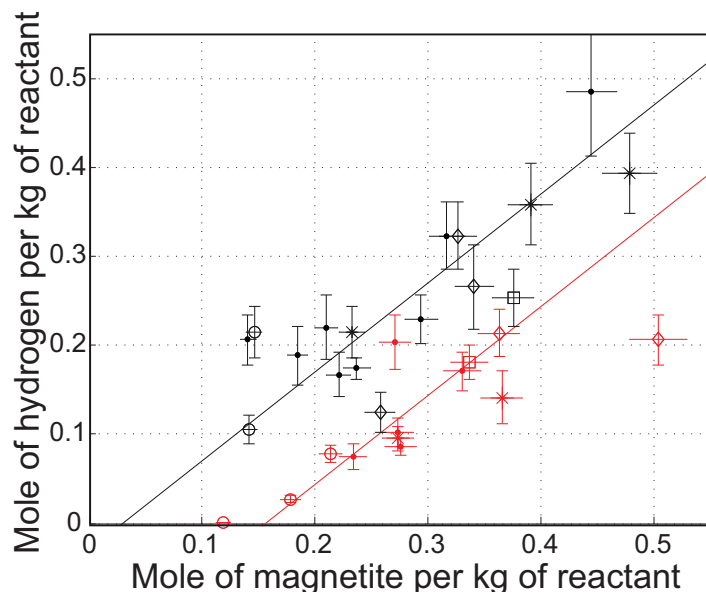


Figure 5.13 – Relationship between the quantities of magnetite and hydrogen (estimated using magnetism and chromatography, respectively) produced in experiments using BOF/CBOF (black) and CARBOF (red) as starting materials.

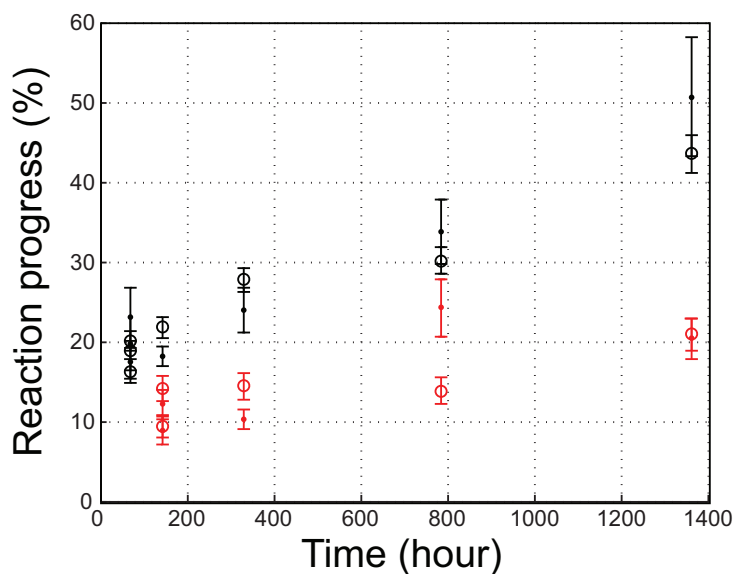


Figure 5.14 – Reaction progress as a function of time for experiments conducted at 523K with CBOF (black) and CARBOF (red) powders as starting materials. The reaction progress was calculated from the initial content of FeO in the powders and either the amount of produced hydrogen (dots) or the amount of produced magnetite (open circles).

ted. Assuming a first-order kinetics, the retrieved kinetic constants display an Arrhenius behaviour with an activation energy for the hydrogen production reaction(s) of 15 ± 2 kJ/mol (Fig. 5.15).

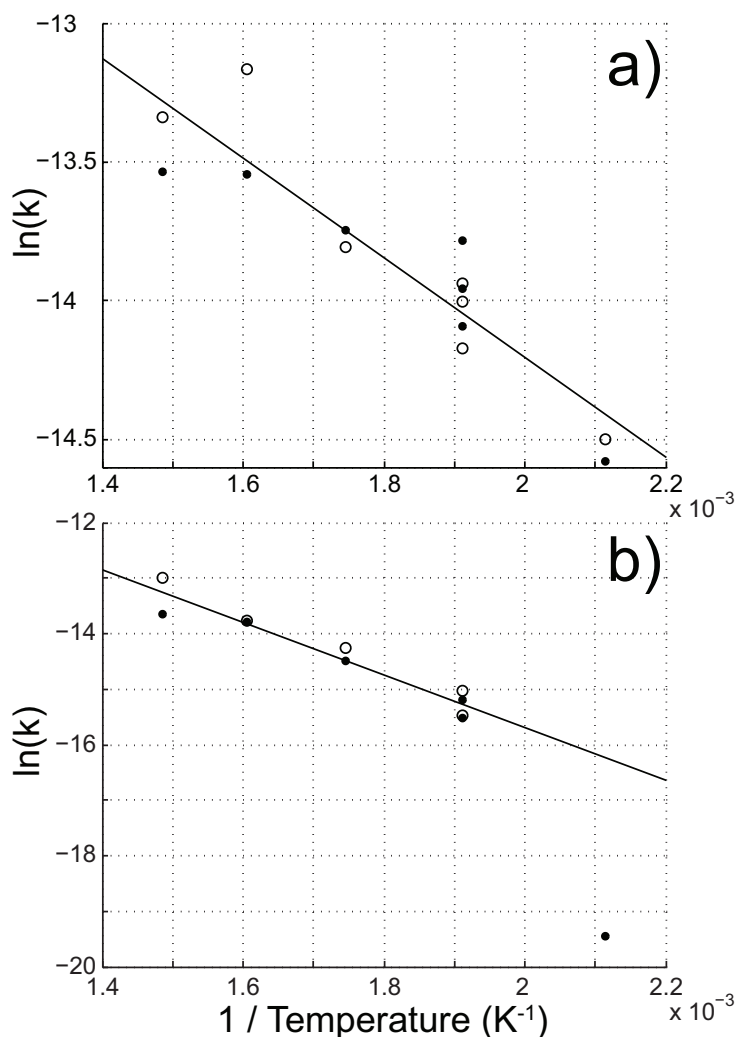


Figure 5.15 – Arrhenius plots for the experiments using CBOF (a) or CARBOF (b) as starting materials. The constants of the reaction (k) were determined assuming a first order kinetics and the reaction progresses derived from the amount of produced hydrogen (dots) or from the amount of produced magnetite (open circle). The plain lines are the fits used to derive the activation energies.

Influence of the pH through preliminary carbonation The two regimes of hydrogen production rate observed for the CBOF powders were also observed for CARBOF (Fig. 5.14). However, half as hydrogen was produced during the first stage and the reaction kinetics in the second stage were three times lower with CARBOF than with CBOF at 523K. On the contrary, after ~ 67 hr at 673K, the extent of reaction with CARBOF (40 %) exceeded that of CBOF (32 %). Still assuming a first order kinetics, the activation energy (E_a) of the hydrogen production with CARBOF of 41 ± 12 kJ/mol is derived (Fig. 5.15), which is ~ 2.5 times higher than the E_a inferred for the CBOF powder. Thus, the production of hydrogen could potentially become more efficient with carbonated steel slags for temperature above 673K.

5.3.4 Discussion

Hydrogen production inferred from the magnetic data

H₂ permeability experiments with oxalic acid showed that hydrogen must not have significantly leaked in the course of most of our experiments which have been performed at temperatures below 573 K and / or with hydrogen production below 3.10^{-5} mole of H₂. The production of hydrogen is proportional to the production of magnetite, the amount of which can be measured through magnetic measurements. Both GC and magnetic determinations of the hydrogen production are consistent (Fig. 5.13) and the magnetic tool is therefore suitable for estimating hydrogen production.

Optimal parameters for hydrogen production from steel slags

Crushing led to a particle size reduction by a factor of 80. Assuming that (1) the reactive surface of the slag material is proportional to the particle surface area and (2) reaction kinetics is proportional to the reactive surface, hydrogen production reaction kinetics should have increased by about three orders of magnitude after crushing. Crushing actually led to a limited reaction kinetics enhancement, by a factor of 1.4-1.7 only. The reactive surface area of the BOF steel slag was therefore not significantly increased by crushing and particles are actually not single mineral grains but they rather represent high porosity aggregates in good agreement with BET surface area measurements (Chang et al., 2011). Regarding the cost of crushing at the industrial scale, this operation appears irrelevant.

The method allows the production of 0.2 mol (or 4.5 NL) of hydrogen per kg of slag at 523K in 70 hr. High-purity hydrogen can be recovered after removing steam from the gas by condensation. The purity of hydrogen produced at 523K is of grade C following ISO 14687 norms (purity higher than 99.995 %). The production can be increased by a factor of three by running the experiment at a temperature of 673K instead of 473K. Besides the energetically cost of increasing the process temperature, methane production will also be increased by one to two orders of magnitude. At 673K, after water removal, the hydrogen purity is expected to reach approximately grade B (purity higher than 99.9%).

By comparing carbonated and uncarbonated BOF steel slag, respectively, lowering the pH from basic to acidic is found to result in a lower kinetics below 673K. The high performance of BOF steel slag regarding carbonation (Huijgen et al., 2005 ; Chang et al., 2011) was confirmed here with a sequestration of 142 ± 2 kg of CO₂ per ton of steel slag at a P_{CO₂} of 2 MPa. Moreover, these carbonated materials produce CH₄ in concentrations by one to two orders of magnitude higher. The formation of CH₄ is due to the reaction between H₂ and CO₂ which occurs during the thermal breakdown of carbonates, in particular that of ferrous carbonates (McCollom, 2003 ; Marocchi et al., 2011) ; hydrogen of lower purity is then obtained (grade A, purity above 98 %).

All experiments were conducted at 50 MPa in order to prevent capsule damage due to the internal volume increase caused by gas production and H₂O expansion. Industrial processes can hardly be conducted at such high pressure. However, pressure has little effect on the kinetics of hydrothermal reactions in comparison to temperature and pH.

It is thus expected that working at vapour pressure (4 MPa at 523K) or slightly above should yield comparable rates of hydrogen production.

Rate of ferrous iron conversion and efficiency of hydrogen production with BOF steel slag

Potentially, the reaction of all the ferrous iron contained in the BOF steel slag could produce 0.9 mole H_2 or 22 NL per kg. The present study shows that the conversion of ferrous into ferric iron increases with temperature and run duration. At 523K and after 70 hr, the amount of conversion was about 20 % and, for the longest experiment (1360 hr at 523K) or at 673K after 70 hr, amounts of conversion of 40 - 50 % were reached. There is consequently a potential for increasing H_2 production by a factor of about two.

The required energy to heat the slag adiabatically from 298 to 523K is 200 kJ/kg. This energy can be compared to the energy that can be recovered from the produced hydrogen at the same temperature (~ 0.2 mol/kg, i.e. 50 kJ/kg). Thus, the efficiency of this method is of ca. 25 % at 523K considering only the energy required for heating the slag. This efficiency falls in the range of other production methods which have typical efficiencies comprised between 9 and 85 % with the highest efficiency attained with steam reforming (Holladay et al., 2009). The efficiency can be improved if higher conversion is reached or if the heat associated with lime hydration (~ 300 kJ/kg of slag) is recovered.

Generalization of the method to other wastes

The method proposed here is based on the reaction of BOF steel slags in hydrothermal conditions to produce hydrogen. The potential of these slags for producing hydrogen relies on their high content in ferrous iron. Among other steel slags, electric arc furnace (EAF) steel slags contain up to 70 wt. % of magnesio-wüstite and 25 wt.% of FeO on average (Geiseler, 1996). They are consequently good candidates for hydrogen production as well. Among the other waste forms, slags produced in municipal waste incinerator contain ~ 7 wt. % of Fe. In order to estimate their potential for hydrogen production, the oxidation state of iron and the phases containing this element (wüstite is typically not observed in these wastes) should be investigated.

5.3.5 Conclusion

1. We document here that the hydrothermal treatment of steel slags at relatively low temperature (< 773 K) induces oxidation reactions with a simultaneous reduction of water. This reaction produced magnetite and hydrogen.

2. High purity hydrogen can be formed with this process (grade C, above 99.995% of purity).

3. We developed a characterization protocol to monitor hydrogen produced in sealed gold capsules with combines GC and magnetic measurements. Due to its accuracy and simplicity, magnetic measurement could be used for estimating hydrogen production in similar iron-bearing waste systems.

5.5.3 Article : High-purity hydrogen gas from the reaction between BOF steel slag and water in the 473 - 673 K range

4. The steel slag can be carbonated beforehand to sequester 142 ± 2 kg of CO_2 per ton of slag. However, slag carbonation reduces the kinetics of hydrogen production at temperature below 673K and leads to the production of higher amounts of CH_4 .

5. By producing hydrogen and allowing CO_2 sequestration, this method increases the value of a material considered as a waste. Moreover, it has efficiency comparable to the efficiency of the other processes dedicated to hydrogen production.

6. This method can certainly also be used to produce hydrogen with EAF steel slag. The annual production of BOF and EAF steel slags is of 47 Million of tons (Shen et Forssberg, 2003). Considering a total conversion of these steel slags (0.9 mol (or 22 NL) of H_2 per kg), this method has the potential for producing 85,000 tons of hydrogen per year. Nowadays, approximately 2 % of the global hydrogen production (i.e. 2 % of 69 Million of ton per year; IEA, 2007) is achieved according to processes which do not release CO_2 in the atmosphere (water electrolysis, thermochemical water splitting, thermocatalytic methane decomposition, ...). Consequently, the method presented here could supply 5 - 10 % of the annual production of hydrogen produced without CO_2 emission or even with a negative CO_2 balance if slag carbonation is associated with this method.

5.4 Conclusion

Le procédé développé ici permet de produire un gaz de grande pureté en hydrogène pour des durées et des températures raisonnables. Un brevet est d'ailleurs en cours de dépôt pour valoriser et protéger ce procédé. Cependant, notre méthode ne peut pas être utilisée telle quelle dans l'industrie car elle utilise une pression de 500 bars qui induit des problèmes conséquents de conception et de sécurité. Les cinétiques des réactions hydrothermales étant peu influencée par la pression (voir Introduction), nous suggérons d'étendre notre procédé jusqu'à la pression de vapeur saturante de l'eau (40 bars à 250 °C) dont l'atteinte est plus réaliste dans des installations industrielles. De plus, il faudrait estimer de manière plus précise l'efficacité du procédé notamment via une étude calorimétrique et la réalisation d'expériences à plus grande échelle (prototype). Enfin, une des meilleures voies d'adaptation de ce procédé semble se situer au sein même des aciéries où des grandes quantités d'énergie sont nécessaires dans les hauts fourneaux (l'hydrogène pourrait la fournir) et où la chaleur produite est en partie perdue (et donc utilisable pour d'autres applications). De plus, l'hydrogène produit pourrait remplacer le charbon gazéifié ($H_2 + CO$) actuellement utilisé dans les hauts fourneaux comme agent réducteur des oxydes. Ce remplacement permettrait de produire de la fonte plus pure en excluant le carbone du système réactif. Une idée d'incorporation de notre procédé dans une aciérie est schématisé sur la Fig. 5.16.

D'autres déchets d'origine industrielle contenant du fer ferreux pourraient être utilisés pour produire de l'hydrogène avec le procédé mis en oeuvre ici. Par exemple, des expériences complémentaires réalisées au cours de ma thèse sur des mâchefers (déchets issus de la combustion des ordures ménagères) montrent qu'ils peuvent être aussi carbonatés et utilisés pour produire de l'hydrogène en conditions hydrothermales (Fig. 5.17).

5.5.4 Conclusion

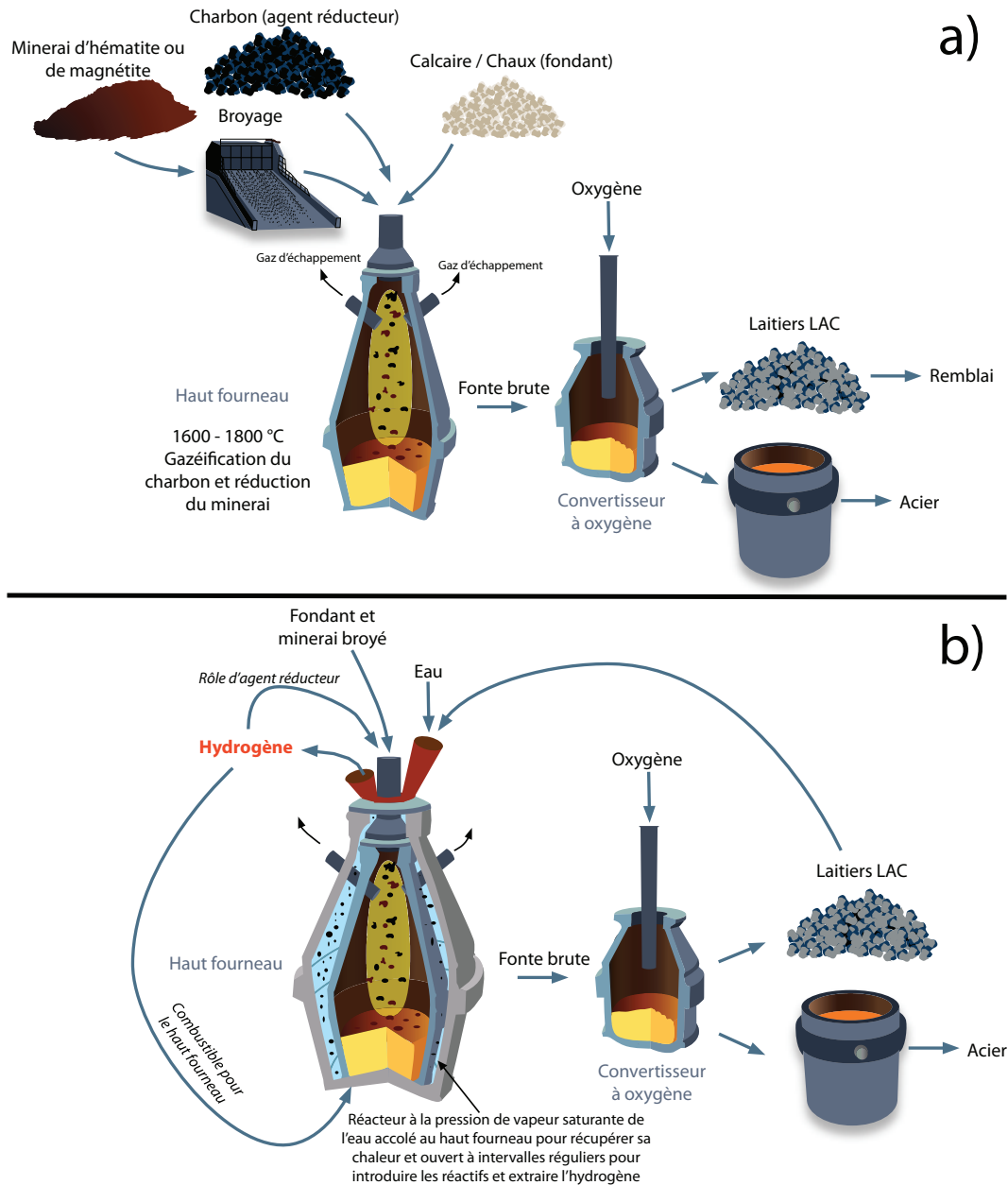


Figure 5.16 – Représentation schématique des étapes de la production d'acier dans une aciérie actuelle (a) et dans une aciérie récupérant l'énergie perdue par le haut fourneau sous la forme d'hydrogène réutilisé comme agent réducteur et / ou combustible (b). Modifié d'après un schéma de la Worlwide Steel Association.

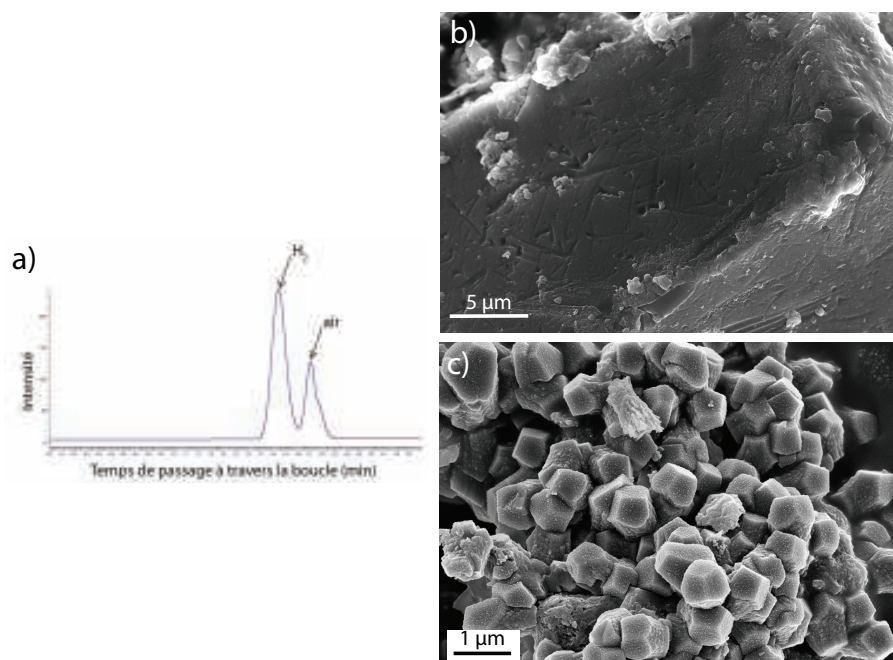


Figure 5.17 – Utilisation du procédé de production d'hydrogène en conditions hydrothermales et de stockage du CO₂ à température ambiante sur d'autres déchets industriels que des laitiers, à savoir des mâchefers. a) Chromatogramme montrant la production d'hydrogène lors de la réaction d'un mâchefer avec de l'eau à 250 °C et 500 bars. b-c) Images en électrons secondaires d'un mâchefer avant (b) et après (c), une expérience de carbonatation à température ambiante et P_{CO_2} de 20 bars. Les phases rhomboédriques sont des carbonates.

Chapitre 6

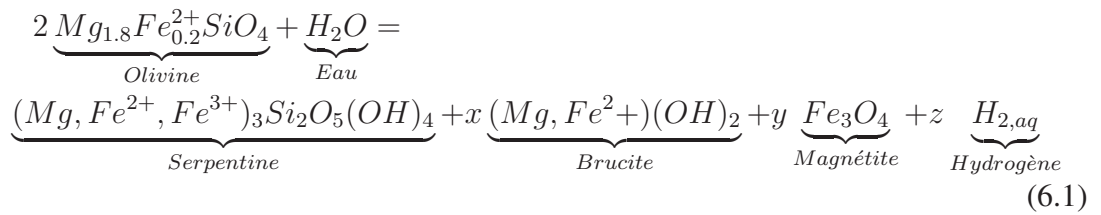
Conclusion et perspectives

LES RÉACTIONS au cœur de cette thèse sont celles couplant l'oxydation du fer et la réduction de l'eau. L'intérêt de ces réactions réside notamment dans leurs produits, l'hydrogène et la magnétite. Le but de cette thèse était de mieux caractériser ces réactions en développant notamment des outils pour suivre leur cinétique. Ce dernier chapitre vise à discuter nos résultats et à amener des pistes de réflexions sur des problèmes soulevés par ce travail de thèse.

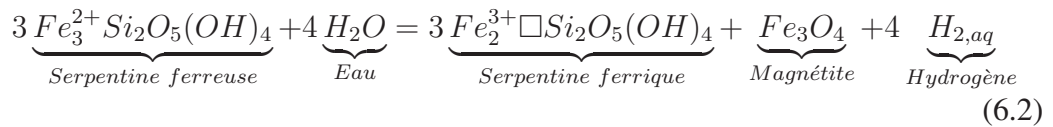
6.1 Les réactions : $2 \text{Fe}^{2+} + \text{H}_2\text{O} = 2 \text{Fe}^{3+} + \text{H}_2 + \text{O}^{2-}$

Ces réactions sont centrales dans chacun des chapitres de cette thèse :

- dans les chapitres 2 et 3, l'oxydation du fer ferreux de l'olivine produit de la magnétite, de la serpentine ferrique et de l'hydrogène lors de la serpentinisation :



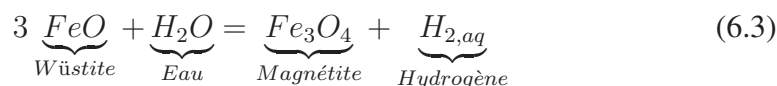
- dans le chapitre 4, la serpentine ferreuse s'oxyde lors de son équilibration avec un fluide pour produire de la magnétite et de l'hydrogène :



La magnétite n'est ici pas aussi le seul porteur du fer ferrique produit qui se retrouve également dans un grenat ferrique, l'andradite ($\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{SiO}_4)_3$).

6.6.1 Les réactions : $2 Fe^{2+} + H_2O = 2 Fe^{3+} + H_2 + O^{2-}$

- dans le chapitre 5, le porteur réactif du fer ferreux est la wüstite qui s'oxyde pour former de la magnétite :



Ainsi, les phases minérales contenant du fer ferreux qui s'oxyde au cours de ces réactions sont diverses (olivine, serpentine, wüstite ...) alors que les produits comportent toujours de la magnétite et de l'hydrogène. Cette asymétrie entre diversité des réactifs et unité des produits vient de la grande stabilité de la magnétite dans le champ pression / température / fugacité en oxygène. La magnétite est d'ailleurs ici observée dans des conditions couvrant un large spectre de température (200 à 450 °C) et de pression (0.5 à 15 kbar) qui peut être élargi à des températures inférieures. Cette stabilité de la magnétite est associée à sa structure spinelle qui est une structure commune dans la nature pour de nombreuses compositions. Comme les composés ferreux sont présents dans de nombreux environnements, il existe de nombreux autres contextes où ce type de réaction peut avoir lieu. Par exemple, dans le métamorphisme, la déstabilisation des carbonates de fer avec la température produit de la magnétite et de l'hydrogène ou de l'hématite et du carbone (McCollom, 2003). Dans le cas de la production d'hydrogène par cette réaction, son interaction avec le CO₂ (porté par les carbonates dans ce système) peut aboutir à la formation de méthane et de molécules organiques plus évoluées (réactions de Fischer-Tropsch). Le principal facteur limitant les réactions d'oxydation du fer / réduction de l'eau sur Terre est la teneur en oxygène de l'environnement. En effet, quand la fugacité en oxygène augmente, la réaction consomme du dioxygène au lieu de produire du dihydrogène. En outre, la magnétite peut ne plus être stable dans ces conditions et de l'hématite est formée.

La présence de fer ferrique dans une roche est souvent associée à tort à des conditions oxydantes. Elle est avant tout dictée par la thermodynamique des phases solides qui ont des enthalpies libres bien supérieures à celles des fluides. Si la thermodynamique impose une oxydation du fer dans le solide, celui-ci va conserver son électroneutralité en créant des liaisons avec de l'oxygène que le fluide peut fournir soit par un simple échange atomique s'il en contient déjà (présence d'O₂), soit par une réaction produisant de l'oxygène comme la dissociation de l'eau. Dans le premier cas, le fluide a une forte fugacité en oxygène car il contient de l'oxygène alors que dans le second cas il a une très faible fugacité en oxygène car la dissociation de l'eau produit également de l'hydrogène. Par exemple, comme la magnétite est très stable thermodynamiquement comparé aux autres composés ferri-fères comme la wüstite ou le fer métal, elle peut être associée voire même à l'origine de la présence de très faibles fugacités en oxygène pour lesquelles le carbone réduit et les alliages de fer-nickel peuvent même être stables (Fig. 6.1). Dans le même sens, nous avons vu que l'andradite, un grenat ferrique, pouvait être stable pour des fugacités en oxygène de l'ordre de 5 unité logarithmiques sous le tampon Quartz - Fayalite - Magnétite (Chapitre 3).

6.6.1 Les réactions : $2 Fe^{2+} + H_2O = 2 Fe^{3+} + H_2 + O^{2-}$

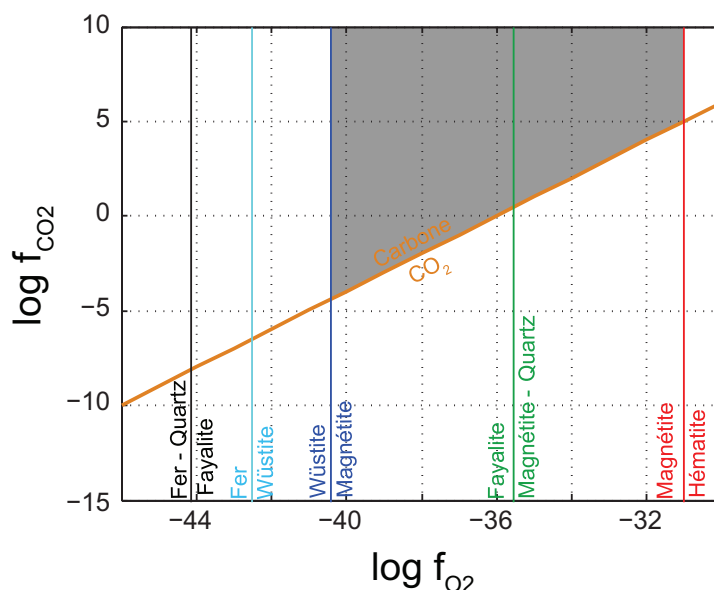


Figure 6.1 – Logarithmes en base 10 de la fugacité en dioxyde de carbone en fonction de la fugacité en oxygène à 300 °C et 500 bars pour les différentes réactions indiquées. La base de données utilisée ici est celle de SUPCRT (Johnson et al., 1992). Le champ grisé est celui où la magnétite et le carbone sont conjointement stables.

Même si, comme on l’a vu ci-dessus, les réactions d’oxydation du fer / réduction de l’eau sont ubiquistes, elles sont pour la plupart encore mal modélisée thermodynamiquement et cinétiquement.

D’un point de vue thermodynamique, les données sur la magnétite sont bien connues mais celles sur d’autres minéraux porteurs de fer ferrique (serpentine, grenat ferrique hydratés ou non, brownmillerite ...) sont encore mal contraintes. Certes, ces données existent en partie et nous les avons utilisées dans notre modèle thermodynamique mais la cohérence interne de ces bases de données est encore indéterminée et la complexité du système n’est pas encore reproduite (par exemple, l’incorporation du fer ferrique en position tétraédrique n’est pas considérée pour la serpentine). Les difficultés qui résident dans l’étude du degré d’oxydation du fer et dans la synthèse de minéraux ferreux et ferriques expliquent ce manque de données. En effet, l’étude du degré d’oxydation passe par l’emploi d’outils moins communs pour les pétrologistes tels que le Mössbauer et la spectroscopie XANES. La synthèse de minéraux ferreux et ferriques nécessite, elle, un travail de laboratoire dans des conditions RedOx contrôlées qui sont particulièrement difficiles à obtenir en conditions hydrothermales. De ce fait, les modélisations thermodynamiques des systèmes naturels ou industriels sont encore imparfaites. Par exemple, les serpentinites de Corse contiennent de la serpentine alumineuse et ferrique, des grenats chromiques et ferriques, de la magnétite chromifère et de la balangeroite pour lesquels les données thermodynamiques sont pour la plupart inexistantes. Il faut donc passer par des modélisations très simples ne reproduisant pas toute la complexité du système pour étudier ces réactions ou par l’étude de systèmes adjacents mieux connus thermodynami-

quement comme nous l'a permis le contact réactionnel en Corse. De même, la modélisation de la réaction des laitiers dont toutes les phases sont mal connues thermodynamiquement est pour l'heure impossible. Une autre alternative que nous avons développée dans cette thèse est l'approche expérimentale pour contraindre la thermodynamique de ces systèmes.

D'un point de vue cinétique, nous avons apporté des contraintes sur la réaction même si de nombreux paramètres restent à tester (pH, composition du solide et du liquide,...). De manière générale, notre étude présente l'intérêt de s'inscrire dans la continuité d'expériences plutôt anciennes (années 1970-1980) cherchant à étudier la cinétique d'un processus à l'échelle macroscopique (dissolution et précipitation au moins) et avec des taux de réaction élevés. Depuis cette époque, les études cinétiques se sont concentrées principalement sur l'étude des cinétiques de dissolution des minéraux à des températures allant jusqu'à 150 °C et avec des taux de réactions faibles dans des conditions fixes. Notre type d'approche permet d'étudier des systèmes à plus haute température et fournit une comparaison entre les cinétiques de dissolution et de précipitation, cette dernière étant peu étudiée généralement. Ce dernier point est aussi un inconvénient de ce type de méthode car il faut arriver à déterminer la part de chaque processus sur la cinétique. De plus, l'évolution des conditions au cours du temps est certes plus réaliste mais parfois difficile à mesurer et donc à utiliser pour extraire des paramètres cinétiques. Ce n'est pas le cas dans les expériences de dissolution à flux ouvert, par exemple, où les conditions et notamment la composition du fluide ne varient pas au cours du temps.

6.2 Matériaux géologiques et industriels : diversité et unité

Les roches mantelliques et les laitiers sidérurgiques semblent, à première vue, en tout point différents. En effet, ces matériaux se distinguent par leur origine (naturelle ou anthropique), leur devenir, leur morphologie (roche ou agrégat de particules), leur condition de formation, leur composition chimique et minéralogique ... De fait, ces matériaux sont étudiés dans des optiques et avec des problématiques différentes et, par conséquent, par des communautés de recherche différentes.

Malgré tout, notre étude montre que ces composés ont des points communs. Tout d'abord, ces matériaux sont réfractaires et ont été produits à des températures beaucoup plus hautes que celles étudiées ici qui favorisent la réduction du fer et sont donc responsables de leur forte teneur en fer ferreux (Chapitre 5, Fig. 5.2). A basse température, les phases qu'ils contiennent sont instables et réagissent avec l'eau pour former les mêmes produits, la magnétite et l'hydrogène. Enfin, dans des conditions similaires, les minéraux réagissent selon des processus comparables et l'évolution de leur composition peut être suivie à l'aide des mêmes outils. Par conséquent, l'étude des roches mantelliques et des laitiers sidérurgiques est semblable et peut même permettre de répondre à la même problématique, à savoir les processus thermodynamiques et minéralogiques à l'origine de la production d'hydrogène lors de l'oxydation du fer. Le cloisonnement qu'il peut exister entre recherche fondamentale et appliquée limite donc les interactions constructives et peut s'avérer contre-productif notamment en terme de créativité. Le bénéfice d'une ap-

proche globale de l'étude des matériaux est illustré par cette thèse. En effet, l'étude du milieu naturel nous a permis d'identifier les conditions et les matériaux industriels les plus efficaces pour produire de l'hydrogène. Aussi, les mêmes outils ont été utilisés pour étudier ces deux systèmes.

6.3 Originalité et utilité des méthodes

Deux principaux outils ont été mis au point durant cette thèse pour quantifier la production de magnétite et d'hydrogène : le magnétisme et le prélèvement de gaz. Ces outils classiques et facilement accessibles ont été associés de manière originale à des expériences hydrothermales dans des capsules en or. Ces expériences sont simples à mettre en place, peu coûteuses et permettent une grande flexibilité sur le type et la quantité de matériau utilisé. De plus, la mise sous pression de ces expériences est assurée par une déformation de la capsule en or et non par le pompage d'un gaz dans le milieu réactif comme c'est le cas dans les autoclaves à prélèvement. Les expériences avec des capsules en or permettent également de sonder facilement des rapports eau / roche faibles proches de ceux rencontrés lors des réactions métamorphiques alors que l'utilisation d'autoclaves à prélèvement nécessite l'utilisation de quantités importantes d'eau (et donc des rapports eau / roche élevés) pour que le prélèvement de fluides ne perturbe pas l'expérience. Les expériences avec capsules n'imposent donc pas la présence d'une phase gazeuse qui n'est que rarement présente dans la nature car la saturation en gaz n'est souvent pas atteinte. La méthode magnétique permet un suivi « in-situ » tout en étant très précise. De plus, elle permet d'avoir indirectement accès à certaines conditions expérimentales via la mesure de paramètres liés à la microtexture et donc aux conditions de formation de la magnétite.

La méthode de prélèvement de gaz permet de sonder la composition de petits volumes et est complémentaire de la méthode magnétique. Cette méthode se démarque des modes de prélèvement mis au point par d'autres auteurs (Jacquemet et al., 2005 ; Pan et al., 2006) par sa facilité de mise en place et d'utilisation permises par le perçage des capsules en or dans une seringue à gros volume. Ce type d'approche se démarque de la tendance actuelle faisant appel à des équipements de plus en plus sophistiqués. Il donne malgré tout des informations très précises sur des processus complexes. Ces avantages poussent à étendre la portée de ces méthodes en les développant pour étudier, d'une part, d'autres gaz (changement du protocole pour la chromatographie) et, d'autre part, d'autres minéraux associés à un signal magnétique (nécessité de tester et calibrer le signal magnétique de ces minéraux). Dans l'état actuel, ces méthodes pourraient également être utilisées pour étudier d'autres réactions produisant un mélange de gaz $H_2/CH_4/CO_2$ et/ou de la magnétite. Par exemple, dans l'industrie, on pourrait imaginer coupler à des analyses chimiques une analyse magnétique pour estimer la quantité de fer oxydé dans les déchets et, donc, leur potentiel de production d'hydrogène. La production de magnétite par les organismes biologiques, type bactéries magnétotactiques, pourrait également être étudiée avec nos outils. De plus, les réactions de déstabilisation de la magnétite (déserpentinisation, altération superficielle produisant de l'hématite, pyritisation ...) doivent induire une diminution du signal magnétique qui pourrait être suivie

6.6.4 Cinétique de serpentinisation : vers une extrapolation au milieu naturel ?

grâce à notre méthode magnétique. Pour étendre la palette de suivi de ce type d'expériences, des mesures de la composition du liquide pourraient également être réalisées.

Ces méthodes présentent également des inconvénients qui limitent leurs applications. Le principal inconvénient de la méthode magnétique est sa spécificité. En effet, elle ne peut être appliquée que dans des réactions où des minéraux magnétiques réagissent ou sont produits. L'implication de plusieurs minéraux magnétiques dans la réaction peut également compliquer le signal magnétique et le rendre difficilement interprétable. De plus, pour déterminer l'avancée d'une réaction, cette méthode nécessite une bonne connaissance de la répartition du fer qui est parfois difficile à contraindre du fait de la complexité chimique des phases impliquées et de leur évolution dans le temps. Le prélèvement de gaz sur les capsules en or est lui limité par son caractère destructif. Il nécessite en effet de percer la capsule ce qui met un terme à l'expérience. Cet arrêt de l'expérience exclut également les mesures de composition du fluide pendant la réaction (réalisable dans des autoclaves à prélèvement par exemple). De plus, ce protocole n'est pas in-situ puisque le prélèvement est réalisé aux conditions ambiantes et donc dans des conditions de partage liquide / solide différentes.

6.4 Cinétique de serpentinisation : vers une extrapolation au milieu naturel ?

L'un des buts de nos travaux était de caractériser la cinétique de la serpentinisation. Nous l'avons fait sur des poudres d'olivine et nous avons observé des processus minéralogiques identiques dans des échantillons naturels. Ceci suggère que les processus dont la cinétique a été étudiée sont les mêmes que ceux qui opèrent dans la nature. Cependant, plusieurs paramètres n'ont pas été testés.

Tout d'abord, la complexité chimique de la roche et du fluide pourraient influencer la cinétique. Les mesures récentes de la cinétique avec des compositions plus réalistes (eau de mer et péridotite ; Seyfried et al., 2007 ; Marcaillou et al., 2011) donnent des vitesses du même ordre de grandeur que ceux trouvés ici et suggèrent donc que cette complexité joue un rôle secondaire sur la cinétique.

Les péridotites suivent également un chemin réactionnel avec une évolution des conditions de pression et température au cours du temps qui n'est pas reproduite dans nos expériences. La cinétique n'est alors pas forcément une somme des cinétiques mesurées dans des conditions fixes. En effet, lorsque les conditions changent, les produits peuvent être déstabilisés et des processus minéralogiques plus complexes peuvent avoir lieu. Ce type d'évolution est pour l'instant difficile à reproduire en laboratoire du fait de la diversité de l'évolution des conditions ayant lieu en milieu naturel et de leur relative méconnaissance.

Le dernier aspect qui n'est pas pris en compte dans notre étude est l'impact du transport des réactifs (eau) et des espèces en solution produites sur la cinétique. En effet, notre étude s'inscrit dans la continuité des études sur la cinétique de la serpentinisation en utilisant des poudres qui permettent d'obtenir une forte réactivité et de tester de nombreux

6.6.4 Cinétique de serpentinisation : vers une extrapolation au milieu naturel ?

paramètres. Pour étudier l'impact du transport sur la cinétique, il faudrait considérer des roches ou des agrégats de grains. Or, comme nous l'avons vu, la cinétique diminue grandement avec la taille des grains (de l'ordre de deux ans pour faire réagir complètement des grains de $60\text{ }\mu\text{m}$ de diamètre), ce qui laisse supposer des temps de réactions très longs pour les roches. Plusieurs études numériques ont donc cherché à modéliser ce transport et notamment l'impact de la fracturation (Røyne et al., 2008 ; Rudge et al., 2010). Malgré tout, il n'existe, pour l'instant, pas de données sur les vitesses de transport qui pourraient permettre à ce type de modélisation d'être plus réaliste quantitativement.

Pour acquérir ce type de données, des expériences additionnelles, non décrites dans les chapitres précédents, ont été réalisées. Pour pouvoir sonder l'impact du transport sur des durées raisonnables, des agrégats de grains de petite taille (typiquement moins de $10\text{ }\mu\text{m}$) ayant une cinétique de dissolution relativement rapide (de l'ordre du mois) ont été utilisés. Des roches ayant ces caractéristiques n'existant pas à notre connaissance, des frittés d'olivine ont été produits et placés dans des capsules pour faire un suivi magnétique de la cinétique. Même si les résultats ne sont ici que préliminaires, ces expériences montrent qu'il existe un impact non négligeable du transport sur la cinétique. En effet, des frittés de grains de $1\text{ à }5\text{ }\mu\text{m}$ n'ont réagi que sur une épaisseur de $50\text{ }\mu\text{m}$ après 10 mois de réaction (Fig. 6.2) alors que la poudre de grains de $1\text{ à }5\text{ }\mu\text{m}$ a complètement réagi en 2 mois environ (Fig. 3.5). Ce type d'expérience permet de sonder l'impact du transport de l'eau sur la cinétique et de quantifier sa diffusivité en fonction de la surface des joints de grains (dépendant de la taille des grains) et de leur épaisseur (qui peut être déterminée par microscopie électronique à transmission par exemple). De plus, les frittés sont ici confinés par de l'eau et le changement de volume associé à la réaction peut être accommodé par un déplacement de leur surface libre. Ce type de dispositif ne permet donc pas d'étudier de manière réaliste les mécanismes associés au ΔV positif comme le comblement de la porosité par les phases produites et la fracturation.

La modélisation efficace de l'impact du transport de l'eau et des espèces en solution sur la cinétique de serpentinisation nécessite donc la mise au point d'autres protocoles expérimentaux. Une fois ces expériences réalisées, il sera possible de coupler de l'eau diffusion aux joint de grains et fracturation pour estimer le rôle du transport sur la réaction. Étant donné la durée de la réaction, ce type de couplage sera probablement assuré par une modélisation numérique (comme cela est le cas dans un modèle du type de celui de Rudge et al. (2010)). Enfin, une fois l'impact du transport connu, un modèle global de cinétique de serpentinisation pourra être obtenu à l'échelle d'un agrégat de grains (centimètre à mètre).

Le passage à l'échelle de la centaine de mètre, pertinente pour les études géophysiques, implique la prise en compte d'autres phénomènes comme la circulation hydrothermale et la tectonique. De plus, ce changement d'échelle fait face à des problèmes d'ordre numérique comme la prise en compte de processus d'échelle millimétrique voire micrométrique dans des modèles ayant des mailles numériques espacées de plusieurs dizaines de mètres.

Ainsi, il reste de nombreuses étapes à parcourir pour arriver à une modélisation satisfaisante de la cinétique de la serpentinisation qui se fera par l'utilisation conjointe de mesures expérimentales et de modélisations numériques.

6.6.4 Cinétique de serpentinisation : vers une extrapolation au milieu naturel ?

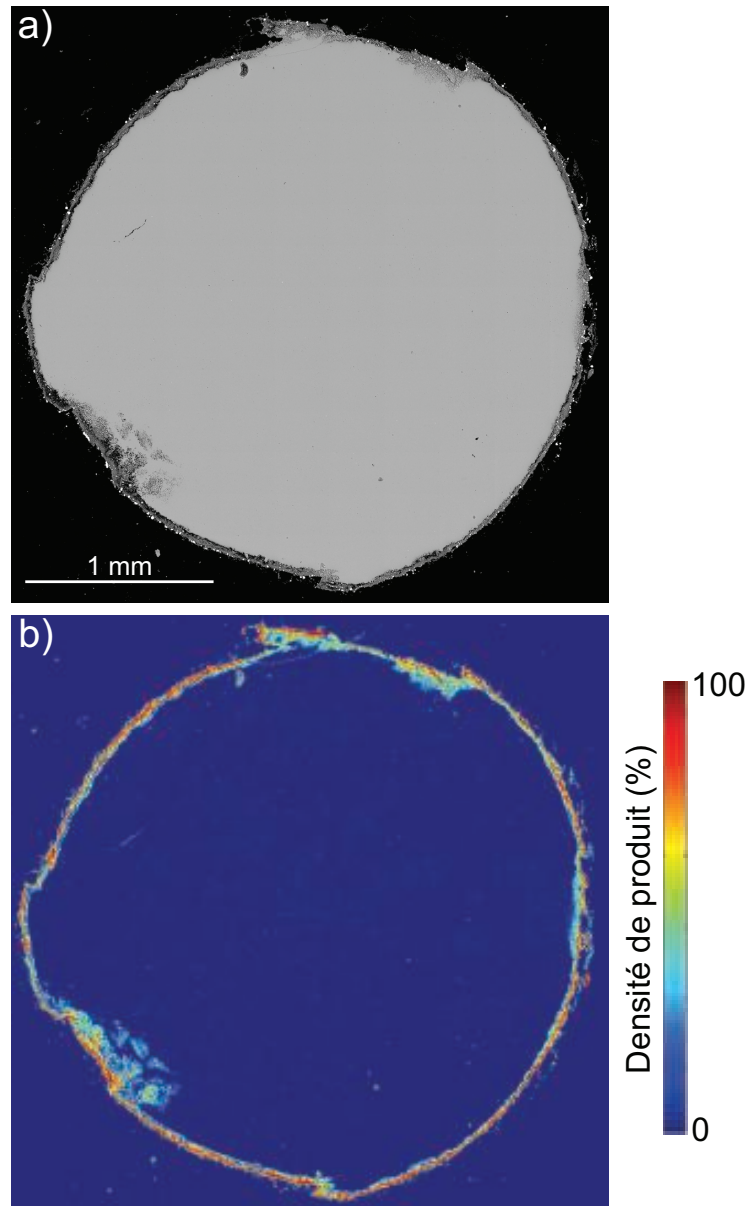


Figure 6.2 – Expérience de serpentinisation sur un fritté d'olivine de grains de 1 à 5 μm . a : Image en électrons retrodiffusés d'une coupe à travers le fritté après 10 mois de réaction à 300 °C. L'olivine (gris clair) est entourée par de la serpentine (gris foncé) et de la magnétite (blanc). b) Analyse d'image de l'image en a) montrant la densité en produit. L'épaisseur de la zone de réaction est d'environ 50 μm .

Magnétisme des roches

Cette partie vise à donner au lecteur les bases nécessaires à la compréhension des concepts sur le magnétisme employés dans cette thèse. Sa rédaction est basée sur des notes de cours de J-P Valet (IPGP) et le livre de Putnis (1992).

A.1 Moment, aimantation et susceptibilité magnétiques

Le moment magnétique (\mathbf{m} en A.m^2) est induit par le mouvement de charges électriques. L'aimantation (\mathbf{J} en A/m) est définie comme le moment magnétique volumique :

$$\mathbf{J} = \frac{\mathbf{m}}{V} \quad (\text{A.1})$$

où V est le volume de l'objet considéré.

Si l'on applique un champ magnétique externe (\mathbf{H}) à un objet, il va acquérir une aimantation induite (\mathbf{J}_i) qui disparaît une fois que le champ n'est plus appliqué. La réponse de l'objet au champ magnétique dépend de sa susceptibilité (K sans unité) définie comme :

$$K = \frac{\mathbf{J}_i}{\mathbf{H}} \quad (\text{A.2})$$

A.2 Mouvement de l'électron et état magnétique

A l'échelle atomique, le moment magnétique d'un électron est induit par son mouvement orbital et son spin.

Pour certains minéraux, le mouvement orbital contribue seul au signal magnétique. On parle alors de minéraux *diamagnétiques*. Lorsqu'un champ magnétique leur est appliqué, le mouvement orbital des électrons va être modifié par la force de Lorentz de la même manière pour tous les atomes. Il va en résulter un courant électrique et une aimantation induite de direction opposée à celle du champ magnétique appliqué. La susceptibilité des minéraux diamagnétiques est donc négative et généralement faible (<

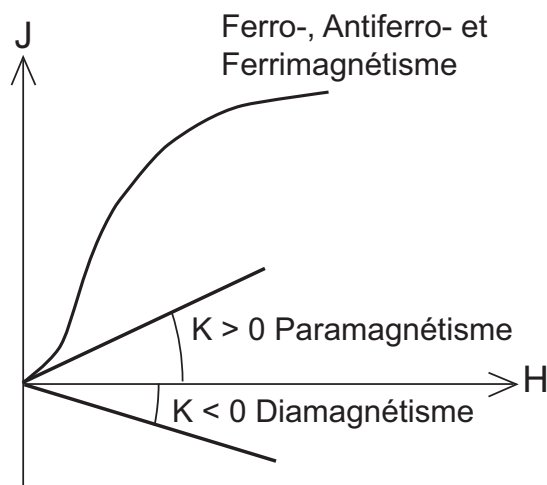


Figure A.1 – Réponse en aimantation (J) lors de l'application d'un champ magnétique (H) pour les différents types d'états magnétiques.

10^{-5} SI ; Fig. A.1). La plupart des minéraux non ferreux/ferriques sont diamagnétiques (quartz, graphite, calcite, ...).

Pour d'autres minéraux, la contribution du spin sur le moment magnétique domine celle des variations du mouvement orbital. La configuration électronique des atomes joue alors un rôle central en définissant des électrons avec des spins appariés ne portant pas de moment magnétique et des électrons seuls portant un moment magnétique (le moment de ces électrons vaut un magnéton de Bohr, μ_b). Ce remplissage atomique sur le moment magnétique explique pourquoi certains atomes tels que le fer sont couramment présents dans les matériaux magnétiques. En effet, le fer est un métal de transition ayant pour configuration électronique : $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 4s^2 3d^6$. Sa sous-couche électronique, $3d$, n'est donc remplie que par six électrons sur dix possibles et comporte quatre électrons non appariés ($4 \mu_b$). De la même manière, les atomes ferreux et ferriques (Fe^{3+} et Fe^{2+}) ont pour configuration électronique $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^6$ et $1s^2 2s^2 2p^6 3s^2 3p^6 3d^5$ et vont comporter quatre et cinq électrons appariés (4 et $5 \mu_b$), respectivement.

A l'échelle d'un minéral, le moment magnétique correspond à la somme des moments des électrons des atomes constituant le minéral. Selon la structure du minéral, les atomes ayant des moments magnétiques (électrons seuls) vont être organisés de différentes manières et donner des moments magnétiques différents.

Si les moments magnétiques des atomes sont distribués aléatoirement, le minéral a un moment magnétique nul et est dit *paramagnétique*. L'application d'un champ magnétique externe va induire un alignement des moments magnétiques des atomes dans la direction du champ. Le minéral acquiert alors une aimantation induite de même direction que le champ externe, sa susceptibilité est positive (Fig. A.1). La plupart des minéraux ferreux/ferriques sont paramagnétiques (olivine, pyroxène, phyllosilicates (serpentine,

chlorite ...).

Si les spins interagissent entre eux pour s'organiser de manière parallèle ou anti-parallèle (configuration qui diminue l'énergie d'échange dans certaines structures), le minéral peut avoir un moment magnétique même si aucun champ externe n'est appliqué. On parle alors de moment ou d'aimantation rémanents. Au dessus d'une température dite de Curie, propre à chaque minéral, le minéral perd cette organisation parallèle des moments magnétiques et devient paramagnétique. On définit selon le type d'interaction entre les spins plusieurs types de comportements :

- si les moments magnétiques des atomes interagissent entre eux pour être parallèles et dans le même sens, le minéral a le plus fort moment magnétique possible compte tenu de sa composition chimique (égal à la somme des magnétons de Bohr). On parle alors de comportement *ferromagnétique*. Le fer alpha est, par exemple, un minéral ferromagnétique.
- pour les oxydes, il existe une interaction d'échange par l'intermédiaire des anions d'oxygène situés entre deux cations. Cette interaction induit des moments magnétiques antiparallèles de type : $\text{Fe} (\uparrow) - \text{O} - \text{Fe} (\downarrow)$. Quand ces moments magnétiques ont la même valeur, le minéral a un moment magnétique nul. Il s'agit d'*antiferromagnétisme*. Lorsqu'un champ externe est appliqué à ces minéraux, les moments magnétiques des atomes peuvent s'aligner dans le sens du champ. Les minéraux antiferromagnétique ont ainsi une susceptibilité positive (Fig. A.1). La wüstite (minéral ayant pour composition FeO) est antiferromagnétique.
- dans certaines structures, la liaison Fe - O - Fe ne fait pas un angle d'exactly 180 °C et les spins ne sont donc pas tout à fait antiparallèles (on parle alors d'*antiferromagnétisme incliné*). Les minéraux vont avoir un moment magnétique orienté parallèlement à la liaison Fe - O - Fe. L'hématite (Fe_2O_3) est un oxyde qui a un comportement ferromagnétique incliné.
- Finalement, il peut exister des interactions antiparallèles n'ayant pas la même intensité. Les minéraux sont alors dits *ferrimagnétique*. Par exemple, la magnétite, $\text{Fe}_2^{3+}\text{Fe}^{2+}\text{O}_4$ possède des atomes de fer ferrique dans des tétraèdres ayant un moment de $4 \mu_b$ antiparallèle au moment des atomes de fer ferreux et ferriques des octaèdres de $9 \mu_b$. Ceci induit un moment magnétique net pour la structure orienté dans la direction des moments des octaèdres de $4 \mu_b$.

A.3 Cycle d'hystérésis

D'un point de vue magnétique, l'énergie libre d'un minéral est fonction de l'**anisotropie magnétocristalline**, de l'**énergie magnétostatique** et de la **magnétostriction**.

Dans une structure cristalline, il existe des directions dites de facile aimantation pour lesquelles l'aimantation s'aligne préférentiellement en créant une **anisotropie magnétocristalline**. L'axe diagonal [111] de la magnétite est, par exemple, une direction de

facile aimantation. **L'énergie magnétostatique** est associée aux charges qui se trouvent en surface des grains auxquelles correspondent des champs magnétiques à l'extérieur et à l'intérieur du grain. **La magnétostriction** désigne le changement de forme d'un minéral sous l'effet des contraintes élastiques provoquées par son magnétisme.

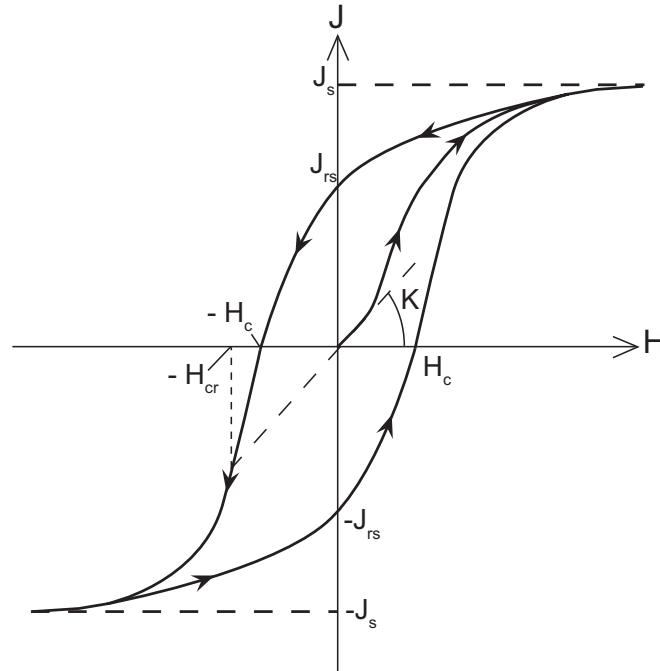


Figure A.2 – Cycle d'hystérésis d'une poudre de minéral ferro-, antiferro- ou ferrimagnétique. Les flèches indiquent le chemin suivi par l'aimantation \mathbf{M} lors de l'application d'un champ magnétique \mathbf{H} puis de son inversion. Les paramètres d'hystérésis (J_s , J_{rs} , H_c et H_{cr}) sont déduits de ce type d'acquisition.

L'énergie libre du minéral peut être contrebalancée par l'application d'un champ magnétique. L'acquisition d'un cycle d'hystérésis consiste à appliquer un tel champ puis à l'inverser tout en mesurant la réponse en aimantation de l'échantillon (Fig. A.2). Lors de l'application du champ, l'échantillon va s'aimanter jusqu'à une valeur de saturation sous champ égale à la somme de l'aimantation induite et de l'aimantation rémanente. Lorsque le champ est retiré, l'échantillon va avoir une aimantation résiduelle, l'aimantation rémanente. Le champ nécessaire pour annuler l'aimantation rémanente sous champ est le champ coercitif (H_c). Pour qu'il n'existe plus d'aimantation rémanente lorsque le champ n'est plus appliqué, il faut soumettre l'échantillon à un champ d'intensité supérieure au champ coercitif qui est appelé le champ coercitif rémanent (H_{cr}).

A.4 Domaines magnétiques

Les minéraux ferro- et ferrimagnétiques sont composés de domaines magnétiques au sein desquels les moments magnétiques des atomes sont orientés dans la même direction.

A partir d'une certaine taille des grains, plusieurs domaines se forment pour minimiser l'énergie libre du minéral. Les domaines s'alignent généralement dans des directions opposées et il en résulte un moment magnétique diminué pour le minéral (Fig. A.3). Les domaines sont séparés par des murs d'épaisseur comprise entre 0.1 et 1 μm à l'intérieur desquels la direction de l'aimantation change progressivement. Les grains pour lesquels un seul domaine est présent sont dits monodomaines, ceux pour qui plusieurs domaines sont formés sont dits multidomaines. Les grains qui possèdent deux domaines de moment magnétique antiparallèle sont dits pseudo-monodomaines. L'aimantation des deux domaines s'annule et l'aimantation du grain est associée au mur des domaines. Pour les grains multidomaines, l'application d'un champ magnétique fait varier la position des murs des domaines jusqu'à obtenir un grain monodomaine aimanté dans la direction du champ (Fig. A.3). Les paramètres d'hystérésis permettent de distinguer les différents types d'organisation des domaines. Notamment, la forme du cycle d'hystérésis dépend de la facilité avec laquelle les murs bougent (faible coercivité pour des murs faciles à bouger, forte coercivité pour des murs difficiles à bouger). Les rapports J_{rs}/J_s et H_{cr}/H_c servent ainsi à identifier le type de subdivision en domaine.

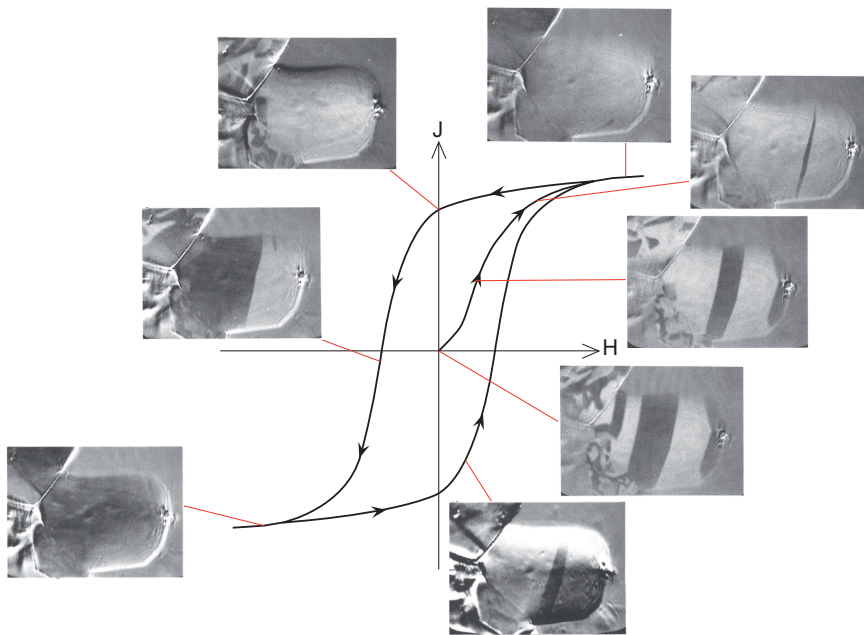


Figure A.3 – Cycle d'hystérésis et domaines magnétiques associés à un grain de magnétite de 100 μm de large (d'après Heider et Hoffmann, 1992). Les domaines magnétiques sont imagés grâce à l'effet Kerr. Les moments magnétiques des domaines clairs sont dans l'axe du champ alors que ceux des domaines sombres sont opposés au champ.

Bibliographie

Abrajano, T. A., N. C. Sturchio, B. M. Kennedy, G. L. Lyon, K. Muehlenbachs and J. K. Bohlke (1990), Geochemistry of reduced gas related to serpentinization of the Zambales ophiolites, Philippines, *Appl. Geochem.*, 5, 625-630.

Allen, D. E., and W. E. J. Seyfried (2003), Compositional controls on vent fluids from ultramafic-hosted hydrothermal systems at mid-ocean ridges : An experimental study at 400°C, 500 bars, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 67, 1531-1542.

Allen, D. E., and W. E. J. Seyfried (2004), Serpentinization and heat generation : constraints from Lost City and Rainbow hydrothermal systems, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 68, 1347-1354.

Amstutz, A. (1962), Notice pour une carte géologique de la vallée de Cogne et de quelques autres espaces au sud d'Aoste, *Archives des Sciences (Société de physique et d'histoire naturelle de Genève)*, 15, 1-104.

Andersen, T., and E. R. Neumann (2001), Fluid inclusions in mantle xenoliths, *Lithos*, 55, 301-320.

Andreani M., A. Baronnet, A.-M. Boullier, and J.-P. Gratier (2004), A microstructural study of a crack-seal type serpentine vein, using SEM and TEM techniques, *Eur. J. Mineral.*, 16, 585-595.

Andreani, M., C. Mével, A.-M. Boullier and J. Escartin (2007), Dynamic control on serpentine crystallization in veins : Constraints on hydration processes in oceanic peridotites, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 8, 1-24, Q02012.

Arculus, R. (1994), Aspects of magma genesis in arcs, *Lithos*, 33, 189-208.

Austrheim, H., and T. Prestvik (2008), Rodingitization and hydration of the oceanic lithosphere as developed in the Leka ophiolite, north-central Norway, *Lithos*, 104, 177-198.

Auzende, A. L., I. Daniel, B. Reynard, C. Lemaire and F. Guyot (2004), High-pressure behaviour of serpentine minerals : a Raman spectroscopic study, *Phys. Chem. Miner.*, 31, 269-277.

Avrami, M. (1939), Kinetics of Phase Change. I. General Theory, *Journal of Chemical Physics*, 7, 1103-1112.

Awad, A., A. F. Koster van Groos and S. Guggenheim (2000), Forsteritic olivine : effect of crystallographic direction on dissolution kinetics, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 64, 1765-1772.

Bach, W., H. Paulick, C. J. Garrido, B. Ildefonse, W. P. Meurer and S.E. Humphris (2006), Unraveling the sequence of serpentinization reactions : petrography, mineral chemistry, and petrophysics of serpentinites from MAR 15 °N (ODP Leg 209, Site 1274), *Geophys. Res. Lett.*, 33, 1-4, L13306.

Basso, R., A. D. Giusta and L. Zefiro (1983), Crystal structure refinement of plazolite : a highly hydrated natural hydrogrossular, *Neues Jahrbuch für Mineralogie*, 251-258.

Baxter, E. F. (2003), Natural constraints on metamorphic reaction rates, *Geological Society, London, Special Publications*, 220, 183-202.

Beard, J. S., B. R. Frost, P. Fryer, A. McCaig, R. Searle, B. Ildefonse, P. Zinin and S. K. Sharma (2009), Onset and progression of serpentinization and magnetite formation in olivine-rich troctolite from IODP hole U1309D, *J. Petrol.*, 50, 387-403.

Becker, G. F., Day, A. L. (1905), The linear force of growing crystals, *Proc. Wash. Acad. Sci.*, 7, 283-288.

Beinlich, A., H. Austrheim, J. Glodny, M. Erambert and T. B. Andersen (2010), CO₂ sequestration and extreme Mg depletion in serpentinized peridotite clasts from the Devonian Solund basin, SW-Norway, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 74, 6935-6964.

Berndt, M. E., D. E. Allen and W. E. Seyfried (1996), Reduction of CO₂ during serpentinization of olivine at 300°C and 500 bar, *Geology*, 24, 351-354.

Bezacier, L., Reynard, B., Bass, J. D., Sanchez-Valle, C. and B. Van de Moortèle (2010), Elasticity of antigorite, seismic detection of serpentinites, and anisotropy in subduction zones, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 289, 198-208.

Bhattacharjee, D., T. Mukharjee and V. Tathavadkar (2011), Set-up for production of hydrogen gas by thermo-chemical decomposition of water using steel plant slag and waste materials, *United States Patent Application Publication*.

Bina, M. M., and B. Henry (1990), Magnetic properties, opaque mineralogy and magnetic anisotropies of serpentinized peridotites from ODP Hole 670A near the Mid-Atlantic Ridge, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 65, 88-103.

Blaauw, C., G. Stroink, W. Leiper and M. Zentilli (1979), Mössbauer analysis of some Canadian chrysotiles. *Can. Mineral.*, 17, 713-717.

Blum, A., and A. Lasaga (1988), Role of surface speciation in the low-temperature dissolution of minerals, *Nature*, 331, 431-433.

Bodnar, R. J. (1983), A method of calculating fluid inclusion volumes based on vapor bubble diameters and P-V-T-X properties of inclusion fluids, *Econ. Geol.*, 78, 535-542.

Bohn, S., Douady, S. and Y. Couder (2005a), Four Sided Domains in Hierarchical Space Dividing Patterns, *Phys. Rev. Lett.*, 94, 054503.

Bohn, S., Pauchard, L. and Y. Couder, (2005b), Hierarchical crack pattern as formed by successive domain division. I. Temporal and geometrical hierarchy. *Phys. Rev.*, E 71, 046214.

Boudier, F., A. Baronnet and D. Mainprice (2010), Serpentine mineral replacements of natural olivine and their seismic implications : oceanic lizardite versus subduction-related antigorite, *J. Petrol.*, 51, 495-512.

Brantley, S. L., and N.P. Mellott (2000), Surface area and porosity of primary silicate minerals, *Am. Mineral.*, 85, 1767-1783.

Brocher, M., T. Parsons, A. M. Tréhu, C. M. Snelson and M. A. Fisher (2003), Seismic evidence for widespread serpentinized forearc upper mantle along the Cascadia margin, *Geology*, 31, 267-270.

Brunet, F., and C. Chopin (1995), Bearthite, $\text{Ca}_2\text{Al}(\text{PO}_4)_2\text{OH}$ - Stability, Thermodynamic Properties And Phase-Relations, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 121, 258-266.

Cairanne, G., F. Brunet, J.-P. Pozzi, P. Besson and C. Aubourg (2003), Magnetic monitoring of hydrothermal magnetite nucleation-and-growth : Record of magnetic reversals, *Am. Mineral.*, 88, 1385-1389.

Cannat, M., B. Bideau and H. Bougault (1992), Serpentinized peridotites and gabbros in the Mid-Atlantic Ridge axial valley at 15°37'N and 16°52'N, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 109, 87-106.

Cannat, M. (1993), Emplacement of mantle rocks in the seafloor at mid-ocean ridges, *J.*

Geophys. Res., 98, 4163-4172.

Cannat, M., D. Sauter, V. Mendel, E. Ruellan, K. Okino, J. Escartin, V. Combier and M. Baala (2006), Modes of seafloor generation at a melt-poor ultraslow-spreading ridge, *Geology*, 34, 605-608.

Caron, J. M., and G. Péquignot (1986), The transition between blueschists and lawsonite-bearing eclogites based on observations from Corsican metabasalts, *Lithos*, 19, 0024-4937.

Caruso, L. J., and J. V. Chernosky (1979), The stability of lizardite, *Can. Mineral.*, 17, 757-769.

Chang, E.-E., C.-H. Chen, T.-H. Chan, S.-Y. Pan and P.-C. Chiang (2011), Performance evaluation for carbonation of steel-making slags in a slurry reactor, *J. Hazard. Mater.*, 186, 558-564.

Charlou, J. L., J. P. Donval, Y. Fouquet, P. Jean-Baptiste and N. Holm (2002), Geochemistry of high H₂ and CH₄ vent fluids issuing from ultramafic rocks at the Rainbow hydrothermal field (36 °14'N, MAR), *Chem. Geol.*, 191, 345-359.

Chaurand, P. (2006), Apport de la cristallogénie et de la spéciation du chrome et du vanadium à la modélisation de l'altération de granulats artificiels (sous-produits d'aciérie), thèse de l'Université Paul Cézanne Aix-Marseille III.

Chaurand, P., J. Rose, J.-Y. Bottero and J. Dumas (2006), Speciation of Cr and V within BOF steel slag reused in road constructions, *J. Geochem. Explor.*, 88, 10-14.

Chen, Y., and S. L. Brantley (2000), Dissolution of forsteritic olivine at 65 °C and 2<pH<5, *Chem. Geol.*, 165, 267-281.

Chesterman, C. W. (1960), Intrusive ultrabasic rocks and their metamorphic relationships at Leech Lake Mountain, Mendocino County, California. 21st *International Geological Congress, Copenhagen, Proceedings*, 13, 208-215.

Chopin, C., O. Beyssac, S. Bernard and J. Malavieille (2008), Aragonite-grossular intergrowths in eclogite-facies marble, Alpine Corsica, *Eur. J. Min.*, 20, 857-865.

Chou, I.-M. (1986), Permeability of precious metals to hydrogen at 2 kb total pressure and elevated temperatures, *Am. J. Sci.*, 286, 638-658.

Christensen, N. I. (1966), Elasticity of ultrabasic rocks, *J. Geophys. Res.*, 71, 5921-5931.

Coggon, R., and T. J. B. Holland (2002), Mixing properties of phengitic micas and re-

- sed garnet-phengite thermobarometers, *J. Metamorph. Geol.*, 20, 683-696.
- Coleman, R. G. (1963), Serpentinities, Rodingites, and Tectonic Inclusions in Alpine-type Mountain Chains, *Geol. Soc. Am., Special Papers*, 73.
- Coleman, R.G. (1967), Low-temperature reaction zones and Alpine ultramafic rocks of California, Oregon and Washington, *U.S. Geological Survey Bulletin*, 1247, 49 p.
- Coleman, R. G. (1971). Petrologic and geophysical nature of serpentinites. *Geol. Soc. Am. Bull.*, 82, 897-918.
- Coleman, R. G. (1977), Ophiolites, Ancient Oceanic Lithosphere ? Berlin : Springer.
- Colville, A. A. and S. Geller (1971), The crystal structure of brownmillerite, $\text{Ca}_2\text{FeAlO}_5$, *Acta Cryst.*, B27, 2311-2315.
- Compagnoni, R., G. Ferraris and L. Fiora (1983), Balangeroite, a new fibrous silicate related to gageite from Balangero, Italy, *Am. Min.*, 68, 214-219.
- Connolly, J. A. D. (1990), Multivariable phase diagrams ; an algorithm based on generalized thermodynamics, *Am. J. Sci.*, 290, 666-718.
- Connolly, J. A. D. (1995), Phase diagram methods for graphitic rocks and application to the system C-O-H-FeO-TiO₂-SiO₂, *Contrib. Mineral. Petr.*, 119, 94-116.
- Connolly, J. A. D. (2005), Computation of phase equilibria by linear programming : A tool for geodynamic modeling and its application to subduction zone decarbonation, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 236, 524-541.
- Connolly, J. A. D., and B. Cesare (1993), C-O-H-S fluid composition and oxygen fugacity in graphitic metapelites, *J. Metamorph. Geol.*, 11, 379-388.
- Connolly, J. A. D., and K. Petrini (2002), An automated strategy for calculation of phase diagram sections and retrieval of rock properties as a function of physical conditions, *J. Metamorph. Geol.*, 20, 697-708.
- Corliss, J. B., and R. D. Ballard (1977), Oasis of life in the cold abyss, *National Geographic Magazine*, 152, 441-453.
- Correns, C. W. (1949), Growth and dissolution of crystals under linear pressure, *Discuss. Faraday Soc.*, 5, 267-271.
- Dal Piaz, G. V. (1969), Filoni rodingitici e zone di reazione a bassa temperatura al contatto tettonico tra serpentine e rocce incassanti nelle Alpi occidentali italiane, *Rendi-*

conti della Società Italiana di Mineralogia e Petrologia, 25, 263-316.

Day, R., M. D. Fuller and V. A. Schmidt (1977), Hysteresis properties of titanomagnetites : Grain size and composition dependence, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 13, 260-267.

Delescluse, M., and N. Chamot-Rooke (2008), Serpentinization pulse in the actively deforming Central Indian Basin, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 276, 140-151.

DeMets, C., R. G. Gordon, D. F. Argus and S. Stein (1994), Effect of recent revisions to the geomagnetic reversal time scale on estimates of current plate motions, *Geophys. Res. Lett.*, 21, 2191-2194.

Deschamps, F., S. Guillot, M. Godard and C. Chauvel (2010), In situ characterization of serpentinites from forearc mantle wedges : Timing of serpentinization and behavior of fluid-mobile elements in subduction zones, *Chem. Geol.*, 269, 262-277.

D'Hondt, S. et al. (2009), Subseafloor sedimentary life in the South Pacific Gyre, *Proc. Natl. Acad. Sci.*, 106, 11651-11656.

Dick, H. J. B., Thompson, G. and W. B. Bryan (1981), Low-angle faulting and steady-state emplacement of plutonic rocks at ridge transform intersections, *EOS Trans.*, 62, 406.

Dick, H. J. B., J. Lin and H. Schouten (2003), A ultraslow spreading class of ocean ridge, *Nature*, 426, 405-412.

Di Colbertaldo, D., E., Di Furia, and F. Rossi. (1967), Il giacimento a magnetite di Cogne in Val d'Aosta, *Rendiconti dell'Istituto lombardo-Accademia di Scienze e Lettere*, 101, 361-394.

Dilek, Y., A. J. Coulton and S. D. Hurst (1997) Serpentinization and hydrothermal veining in peridotites at site 920 in the Mark area, *Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results*, 153, 35-59.

Drobner, E., H. Huber, G. Wächtershäuser, D. Rose and K. O. Stetter (1990), Pyrite formation linked with hydrogen evolution under anaerobic conditions, *Nature*, 346, 742-744.

Dunlop, D. J. (1981), The rock magnetism of fine particles, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 26, 1-26.

Dunlop, D. J. (2002), Theory and application of the Day plot (Mrs/Ms vs. Hcr/Hc) 1. Theoretical curves and tests using titanomagnetite data, *J. Geophys. Res.*, 107, 1-22.

Dyment, J., and J. Arkani-Hamed (1995), Spreading-rate-dependent magnetization of the oceanic lithosphere inferred from the anomalous skewness of marine magnetic anomalies, *Geophys. J. Int.*, 121, 789-804.

Dyment, J., K. Tamaki, H. Horen, Y. Fouquet, K. Nakase, M., Yamamoto, M. Ravilly and M. Kitazawa (2005), A positive magnetic anomaly at Rainbow hydrothermal site in ultramafic environment, *Eos Trans. AGU*, 86, Fall Meet. Suppl., Abstract OS21C-08.

Emmanuel, S., and B. Berkowitz (2006) Suppression and stimulation of seafloor hydrothermal convection by exothermic mineral hydration, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 243, 657-668.

Escartin, J., G. Hirth, G. and B. Evans (1997), Effects of serpentinization on the lithospheric strength and the style of normal faulting at slow-spreading ridges, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 151, 181-189.

Escartín, J., G. Hirth and B. Evans (2001), Strength of slightly serpentinized peridotites : Implications for the tectonics of oceanic lithosphere, *Geology*, 29, 1023-1026.

Esteban, J. J., J. Cuevas, J. Tubía and I. Yusta (2003), Xonotlite in rodingite assemblages from the Ronda peridotites, Betic Cordilleras, Southern Spain, *Can. Mineral.*, 41, 161-170.

Evans, B. W. (2004), The serpentinite multisystem revisited : chrysotile is metastable, *Int. Geol. Rev.*, 46, 479-506.

Evans, B. W. (2008), Control of the Products of Serpentinization by the $\text{Fe}^{2+}\text{Mg}_{-1}$ Exchange Potential of Olivine and Orthopyroxene, *J. Petrol.*, 49, 1873-1887.

Evans, B. W., S. M. Kuehner and A. Chopelas (2009), Magnetite-free, yellow lizardite serpentinization of olivine websterite, canyon mountain complex, N. E. Oregon, *Am. Min.*, 94, 1731-1734.

Evans, B.W. (2010), Lizardite versus antigorite serpentinite : Magnetite, hydrogen, and life (?), *Geology*, 38, 879-882.

Evans, B.W. and S. M. Kuehner (2011), A nickel-iron analogue of balangeroite and gageite (Sasaguri, Kyushu, Japan), *Eur. J. Mineral.*, 23, 717-720.

Evans, B. W., Darby Dyar M. and S. M. Kuehner (2012), Implications of ferrous and ferric iron in antigorite, *Am. Min.*, 97, 184-196.

Faure, F., and J. Malavieille (1981), Etude structurale d'un cisaillement ductile : le charriage ophiolitique corse dans la region de Bastia, *Bulletin de la Société Géologique de*

France, 23, 335-343.

Farver, J. R. and R. A. Yund (1991), Measurement of oxygen grain boundary diffusion in natural, fine-grained, quartz aggregates, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 55, 1597-1607.

Farver, J. and R. A. Yund (1992), Oxygen diffusion in a fine-grained quartz aggregate with wetted and nonwetted microstructures, *J. Geophys. Res.*, 97, 14,017-14,029.

Ferry, J. M., B. A. Wing and D. III Rumble (2001), Formation of wollastonite by chemically reactive fluid flow during contact metamorphism, Mt. Morrison pendant, Sierra Nevada, California, USA, *J. Petrol.*, 42, 1705-1728.

Fletcher, R. C., H. L. Buss and S. L. Brantley (2006), A spheroidal weathering model coupling porewater chemistry to soil thickness during steady-state denudation, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 244, 444-457.

Fouquet, Y., et al. (1997), Discovery and first submersible investigations on the Rainbow hydrothermal field on the MAR (36 °14'N), *Eos Trans. AGU*, 78, Fall Meet. Suppl., F832.

Frost, B. R. (1985), On the stability of sulfides, oxides, and native metals in serpentine, *J. Petrol.*, 26, 31-63.

Frost, B. R., and J. S. Beard (2007), On silica activity and serpentinization, *J. Petrol.*, 48, 1351-1368.

Fuchs, Y., J. Linares and M. Mellini (1998), Mössbauer and infrared spectrometry of lizardite-1T from Monte Fico, Elba, *Phys. Chem. Min.*, 26, 111-115.

Fyfe, W. S. (1974), Heats of Chemical Reactions and Submarine Heat Production, *Geophys. J. Int.*, 37, 213-215.

Gasc, J., F. Brunet, N. Bagdassarov and V. Morales-Flórez (2011), Electrical conductivity of polycrystalline Mg(OH)₂ at 2 GPa : effect of grain boundary hydration-dehydration, *Phys. Chem. Mineral.*, 38, 543-556.

Geiseler, J. (1996), Use of steelworks slags in Europe, *Waste Manage.*, 16, 59-63.

Germanovich, L. N., G. Genc, R. P. Lowell and P. A. Rona (2012), Deformation and surface uplift associated with serpentinization at mid-ocean ridges and subduction zones, *J. Geophys. Res.*, 117, B07103.

Gonzalez-Mancera, G., F. Ortega-Gutiérrez, N. Nava and H. Arriola (2003), Mössbauer study of serpentine minerals in the ultramafic body of Tehuitzingo, southern Mexico,

Hyperf. Inter., 148-149, 61-71.

Grauby, O., A. Baronnet, B. Devouard, K. Schoumacker and L. Demirdjian (1998), The chrysotile-polygonal serpentine-lizardite suite synthesized from a 3MgO-2SiO₂-excess H₂O gel, in The 7th International Symposium on Experimental Mineralogy, Petrology, and Geochemistry. *Terra Nova*, 10, suppl., 24.

Gravenor, L. P., and R. K. Leavitt (1981), Experimental formation and significance of etch patterns on detrital garnets, *Can. J. Earth Sci.*, 18, 765-775.

Gresens, R. L. (1966), Wollastonite in rodingites from Cape San Martin, Monterey County, California, *Geological Society of America Special Papers*, 87 (abstracts for 1965), 66-67.

Hacker, V., R. Fankhauser, G. Faleschini, H. Fuchs, K. Friedrich, M. Muhr and K. Kor-desch (2000), Hydrogen production by steam-iron process, *J. Power Sources*, 6, 531-535.

Hänchen, M., V. Prigiobbe, G. Storti, T. M. Seward and M. Mazotti (2006), Dissolu-tion kinetics of fosteritic olivine at 90-150 °C including effects of the presence of CO₂, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 70, 4403-4416.

Harlow, G. E., S. S. Sorensen and V. B. Sisson (2007), Jade. In : Groat, L. A. (ed.) The Geology of Gem Deposits, Mineralogical Association of Canada Short Course, 37, 207-254.

Heezen, B. C., and C. H. Elmdorf (1957), Oceanographic information for enginee-ring submarine cable systems, *Belle System Technical Journal*, 36, 1047-1094.

Heider, F., D. J. Dunlop and N. Sugiura (1987), Magnetic properties of hydrothermally recrystallized magnetite crystals, *Science*, 236, 1287-1290.

Heider, F., and V. Hoffmann (1992), Magneto-optical Kerr effect on magnetite crystals with externally applied magnetic fields, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 108, 131-138.

Heider, F., A. Zitzelsberger, and K. Fabian (1996), Magnetic susceptibility and remanent coercive force in grown magnetite crystals from 0.1 µm to 6 mm, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 93, 239-256.

Hirose, T., S. Kawagucci and K. Suzuki (2011), Mechanoradical H₂ generation during simulated faulting : Implications for an earthquake-driven subsurface biosphere, *Geo-phys. Res. Lett.*, 38, 1-5.

Holladay, J. D., J. Hu, D. L. King and Y. Wang (2009) An overview of hydrogen produc-tion technologies, *Catal. Today*, 139, 244-260.

Holland, T. J. B., and R. Powell (1996), Thermodynamics of order-disorder in minerals : II. Symmetric formalism applied to solid solutions, *Am. Min.*, 81, 1425-1437.

Holland, T. J. B., and R. Powell (1998), An internally consistent thermodynamic data set for phases of petrological interest, *J. Metamorph. Geol.*, 16, 309-343.

Horen, H. (1996), Propriétés magnétiques et sismiques de la lithosphère océanique, à partir d'échantillons marins et d'ophiolites, Thèse de doctorat de l'Université Paris 6.

Hu, M., R-P. Ji and J-S. Jiang (2010), Hydrothermal synthesis of magnetite crystals : From sheet to pseudo-octahedron, *Mater. Res. Bull.*, 45, 1811-1815.

Huijgen, W. J. J., G.-J. Witkamp and R. N. J. Comans (2005), Mineral CO₂ sequestration by steel slag carbonation, *Environ. Sci. Technol.*, 39, 9676-9682.

Hyndman, R. D., and S. M. Peacock (2003), Serpentinization of the forearc mantle, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 212, 417-432.

International Energy Agency (2007), Hydrogen production & distribution, *IEA energy technology essentials*.

Iyer, K., B. Jamtveit, J. Mathiesen, A. Malthé-Sørenssen and J. Feder (2008) Reaction-assisted hierarchical fracturing during serpentinization, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 267, 503-516.

Iyer, K., L. H. Rüpké and J. P. Morgan (2010), Feedbacks between mantle hydration and hydrothermal convection at ocean spreading centers, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 296, 34-44.

Iyer, K., L. H. Rüpké, J. P. Morgan and I. Grevemeyer (2012), Controls of faulting and reaction kinetics on serpentinization and double Benioff zones, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 13, 1-18.

Jacquemet, N., J. Pironon and E. Caroli (2005), A new experimental procedure for simulation of H₂S + CO₂ geological storage, *Oil & Gas Science Technology*, 60, 193-206.

Janecky, D. R., and W. E. Seyfried (1983), Hydrothermal serpentinization of peridotite within oceanic crust : Experimental investigations of mineralogy and major element chemistry, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 50, 1357-1378.

Javoy M., F. Pineau and I. Iiyama (1978), Experimental determination of the isotopic fractionation between gaseous CO₂ and carbon dissolved in tholeiitic magma, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 67, 35-39.

Johnson, H. P., J. L. Karsten, F. J. Vine, G. C. Smith and G. Schonharting (1982), A

low-level magnetic survey over a massive sulfide ore body in the Troodos ophiolite complex, Cyprus, *Mar. Technol. Soc. J.*, 16, 76.

Johnson, J. W., E. H. Oelkers and H. C. Helgeson (1992), SUPCRT92 : A software package for calculating the standard molal thermodynamic properties of minerals, gases, aqueous species, and reactions from 1 to 5000 bar and 0 to 1000 °C, *Computers & Geosciences*, 18, 899-947.

Jolivet, L., R. Dubois, M. Fournier, B. Goffé, A. Michard and C. Jourdan (1990), Ductile extension in Alpine Corsica, *Geology*, 18, 1007-1010.

Katoh, T., and K. Niida (1983), Rodingites from the Kamuikotan Tectonic Belt, Hokkaido, *Journal of the Faculty of Sciences, Hokkaido University, Series IV*, 20, 151-169.

Kelemen, P. B., and J. M. Matter (2008), In situ carbonation of peridotite for CO₂ storage, *Proc. Natl Acad. Sci., USA* 105, 17295-17300.

Kelemen, P. B., J. Matter, E. E. Streit, J. F. Rudge, W. B. Curry and J. Blusztajn (2011), Rates and mechanisms of mineral carbonation in peridotite : natural processes and recipes for enhanced, in situ CO₂ capture and storage, *Annu. Rev. Earth Planet. Sci.*, 39, 545-576.

Kelemen, P. B., and G. Hirth (2012), Reaction-driven cracking retrograde metamorphism : Olivine hydration and carbonation, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 345-348, 81-89.

Kelley, D. S., J. A. Karson, G. L. Früh-Green, D. R. Yoerger, T. M. Shank, D. A. Butterfield and J. M. Hayes (2005), A serpentinite-hosted ecosystem : the Lost City hydrothermal field, *Science*, 307, 1428-34.

Kelley, K. A., and E. Cottrell (2009), Water and the Oxidation State of Subduction Zone Magmas, *Science*, 325, 605-607.

King, H. E., O. Plümper and A. Putnis (2010), Effect of Secondary Phase Formation on the Carbonation of Olivine, *Environ. Sci. Technol.*, 44, 6503-6509.

Kita, I., S. Matsuo and H. Wakita (1982), H₂ generation by reaction between H₂O and crushed rock : An experimental study on H₂ degassing from the active fault zone, *J. Geophys. Res.*, 87, 10,789-10,795.

Klein, F., W. Bach, N. Jöns, T. McCollom, B. Moskowitz and T. Berquó (2009), Iron partitioning and hydrogen generation during serpentinization of abyssal peridotites from 15 °N on the Mid-Atlantic Ridge, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 73, 6868-6893.

Klein, F., and W. Bach (2009), Fe-Ni-Co-O-S Phase Relations in Peridotite-Seawater

Interactions, *J. Petrol.*, 50, 37-59.

Krammer, K. (1990), Rock magnetic properties and opaque mineralogy of selected samples from Hole 670A, *Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results.*, 106/109, 269-273.

Kretz, R. (1983) Symbols for rock-forming minerals, *Am. Mineral.*, 68, 277-279.

Lahondère, D. (1988), Le métamorphisme éclogitique dans les orthogneiss, et les metabasites ophiolitiques de la région de Farinole (Corse), *Bulletin de la Société géologique de France*, 4, 579-585.

Lahondère, D. (1996), Les schistes bleus et les éclogites à lawsonite des unités continentales et océaniques de la Corse alpine : nouvelles données pétrologiques et structurales, *Documents du B.R.G.M.*, 240, 286 p.

Lasaga, A. C. (1981), Transition state theory, In : Lasaga, A.C., Kirkpatrick, R.J. (Eds.), *Kinetics of Geochemical Process*, Mineralogical Society of America, pp. 135-169.

Lasaga, A. C. (1995), Fundamental approaches in describing mineral dissolution and precipitation rates. In : White, A.F., Brantley, S.L. (Eds.), *Chemical Weathering Rates of Silicate Minerals*, Mineralogical Society of America, pp. 23-86.

Lee, C-T. A., P. Luffi, V. Le Roux, R. Dasgupta, F. Albarède and W. Leeman (2010), The redox of arc mantle using Zn/Fe systematics, *Nature*, 468, 681-685.

Lemaire, C., F. Guyot and B. Reynard (1999), Vibrational spectroscopy (IR and Raman) of OH groups in chrysotile lizardite and antigorite, Presented at European Union of Geosciences 10, Strasbourg, pp 654.

Lin, L.-H., J. Hall, J. Lippmann-Pipke, J. A. Ward, B. Sherwood-Lollar, M. DeFlaun, R. Rothmel, D. Moser, T. M. Gihring, B. Mislowski and T. C. Onstott (2005), Radiolytic H₂ in continental crust : Nuclear power for deep subsurface microbial communities, *Geochm. Geophys. Geosyst.*, 6, 1-13.

Lindgren, W. (1912), The nature of replacement, *Econ. Geol.*, 7, 521-535.

Liu, Q., Q. Zeng, J. Zheng, T. Yang, N. Qiu, Z. Liu, Y. Luo and Z. Jin (2010), Magnetic properties of serpentinized garnet peridotites from the CCSD main hole in the Sulu ultrahigh-pressure metamorphic belt, eastern China, *J. Geophys. Res.*, 115, B06104.

Lorente, E., J. A. Peña and J. Herguido (2009), Separation and storage of hydrogen by steam-iron process : Effect of added metals upon hydrogen release and stability, *J. Power Sources*, 192, 224-229.

Lüttge, A. (2005), Etch pit coalescence, surface area, and overall mineral dissolution rates, *Am. Min.*, 90, 1776-1783.

MacDonald, A. H. and W. S. Fyfe (1985), Rate of serpentinization in sea-floor environments, *Tectonophys.*, 116, 123-135.

Malaspina, N., S. Poli and P. Fumagalli (2009), The Oxidation State of Metasomatized Mantle Wedge : Insights from C-O-H-bearing Garnet Peridotite, *J. Petrol.*, 50, 1533-1552.

Malavieille, J., A. Chemenda and C. Larroque (1998), Evolutionary model for Alpine Corsica : mechanism for ophiolite emplacement and exhumation of high-pressure rocks, *Terra Nova*, 10, 317-322.

Malthe-Sørenssen, A., Jamtveit, B. and P. Meakin (2006), Fracture patterns generated by diffusion controlled volume changing reactions, *Phys. Rev. Lett.*, 96, 245501.

Malvoisin B., C. Carlut and F. Brunet (2012a), Serpentinization of oceanic peridotites : 1. A high-sensitivity method to monitor magnetite production in hydrothermal experiments, *J. Geophys. Res.*, 117, B01104.

Malvoisin B., F. Brunet, C. Carlut, S. Rouméjon and M. Cannat (2012b) Serpentinization of oceanic peridotites : 2. Kinetics and processes of San Carlos olivine hydrothermal alteration, *J. Geophys. Res.*, 117, B04102.

Marbán, G., and T. Valdes-Solís (2007), Towards the hydrogen economy ? *Int. J. Hydrogen Energ.*, 32, 1625-1637.

Marcaillou, C., M. Muñoz, O. Vidal, T. Parra and M. Harfouche (2011), Mineralogical evidence for H₂ degassing during serpentinization at 300 °C/300 bar, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 303, 281-290.

Markl, G. (1999), Wollastonite formation during Variscan post-tectonic cooling in the Schwarzwald, Germany, *Mineralogy and Petrology*, 66, 193-213.

Marques, A. F. A., F. J. A. S. Barriga and S. D. Scott (2007), Sulfide mineralization in an ultramafic-rock hosted seafloor hydrothermal system : From serpentinization to the formation of Cu-Zn-(Co)-rich massive sulfides, *Mar. Geol.*, 245, 20-39.

Marrochi, M., H. Bureau, G. Fiquet and F. Guyot (2011), In-situ monitoring of the formation of carbon compounds during the dissolution of iron (II) carbonate (siderite), *Chem. Geol.*, 290, 145-155.

Martin, B., and W. S. Fyfe (1970), Some experimental and theoretical observations on

the kinetics of hydration reactions with particular reference to serpentinization, *Chem. Geol.*, 6, 185-202.

Martin, W., Baross, J., Kelley, D. and M. J. Russel (2008), Hydrothermal vents and the origin of life, *Nat. Rev. Microbiol.*, 6, 805-514.

Massonne, H.-J., and W. Schreyer (1987), Phengite geobarometry based on the limiting assemblage with K-feldspar, phlogopite, and quartz, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 96, 212-224.

Matsuura, H., and F. Tsukihashi (2012), Thermodynamic calculation of generation of H₂ gas by reaction between FeO in steelmaking slag and water vapor, *ISIJ Int.*, 52, 1503-1512.

McCaig, A. M., Cliff, R. A., Escartin, J., Fallick, A. E. and MacLeod, C. J. (2007), Oceanic detachment faults focus very large volumes of black smoker fluids, *Geology*, 35, 935-938.

McCaig, A. M., and Harris, M. (2012) Hydrothermal circulation and the dike-gabbro transition in the detachment mode of slow seafloor spreading, *Geology*, 40, 367-370.

McCollom, T. M., and J. S. Seewald (2001), A reassessment of the potential for reduction of dissolved CO₂ to hydrocarbons during serpentinization of olivine, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 65, 3769-3778.

McCollom, T. M. (2003), Formation of meteorite hydrocarbons from thermal decomposition of siderite (FeCO₃), *Geochim. Cosmochim. Acta*, 67, 311-317.

McCollom, T. M., and W. Bach (2009), Thermodynamic constraints on hydrogen generation during serpentinization of ultramafic rocks, *Geochim. Cosmochim. Ac.*, 73, 856-875.

Mellini, M. (1982), The crystal structure of lizardite 1T : hydrogen bonds and polytypism. *Am. Min.*, 67, 587-598.

Messerschmitt (1911), Verfahren zur Erzeugung von Wasserstoff durch abwechselnde Oxidation und Reduktion von Eisen in von aussen beheizten, in der Heizräumen angeordneten Zersetzern, DE 266863.

Mével C., P. Agrinier, M. Cannat, S. Decitre, A. Dappoigny, E. Humler, N. Jendrzejewski, J.-R. Kienast, J. Ludden, B. Murton, O. Oufi, A. Rabain, M. Seyler and Y. Tamura (1997) Sampling the South West Indian Ridge : first results of the EDUL cruise (R/V Marion Dufresne II, August 1997), *InterRidge News*, 6, 25-26.

Miller, D. J. and N. I. Christensen (1997), Seismic velocities of lower crustal and upper

mantle rocks from the slow-spreading Mid-Atlantic Ridge, south of the Kane transform zone (MARK), *Proc. Ocean Drill. Program Sci. Results*, 153, 437-454.

Montes-Hernandez, G., R. Pérez-Lopez, F. Renard, J. M. Nieto and L. Charlet (2009), Mineral sequestration of CO₂ by aqueous carbonation of coal combustion fly-ash, *J. Hazard. Mater.*, 161, 1347-1354.

Moody, J. B. (1976), An experimental study on the serpentinization of iron-bearing olivines, *Can. Mineral.*, 14, 462-478.

Nazarova, K. A. (1994), Serpentinized peridotites as a possible source for oceanic magnetic anomalies, *Mar. Geophys. Res.*, 16, 455-462.

Neal, C., and G. Stanger (1983), Hydrogen generation from mantle source rocks in Oman, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 66, 315-320.

Néel, L. (1953), Thermoremanent Magnetization of Fine Powders, *Rev. Mod. Phys.*, 25, 293-295.

Normand, C., A. E. Williams-Jones, R. F. Martin and H. Vali (2002), Hydrothermal alteration of olivine in a flow-through autoclave : Nucleation and growth of serpentine phases, *Am. Mineral.*, 87, 1699-1709.

Normand, C., and A. E. Williams-Jones (2007), Physicochemical conditions and timing of rodingite formation : evidence from rodingite-hosted fluid inclusions in the JM Asbestos mine, Asbestos, Québec, *Geochemical Transactions*, 8.

O'Brien, J. P., and K. A. Rodgers (1973), Xonotlite and rodingites from Wairere, New Zealand, *Mineral. Mag.*, 39, 233-240.

Oelkers, E. H. (2001), An experimental study of forsterite dissolution as a function of temperature, and aqueous Mg and Si concentration, *Chem. Geol.*, 175, 485-494.

O'Hanley, D. S. (1992), Solution to the volume problem in serpentinization, *Geology*, 20, 705-708.

O'Hanley, D. S., and M. D. Dyar (1993), The composition of lizardite 1T and the formation of magnetite in serpentinites. *Am. Mineral.*, 78, 391-404.

O'Hanley, D. S., and M. D. Dyar (1998), The composition of chrysotile and its relation with lizardite, *Can. Mineral.*, 36, 727-739.

Okamoto, A., Y. Ogasawara, Y. Ogawa and N. Tsuchiya (2011), Progress of hydration reactions in olivine-H₂O and orthopyroxenite-H₂O systems at 250 °C and vapor-

saturated pressure, *Chem. Geol.*, 289, 245-255.

Okino, K., Matsuda, K., Christie, D. M., Nogi, Y. and Koizumi, K. (2004), Development of oceanic detachment and asymmetric spreading at the Australian-Antarctic discordance, *Geochem. Geophys. Geosyst.*, 5, 1-22.

O'Reilly, W. (1984), Rock and mineral magnetism, Blackie and Son Ltd., 220pp.

Oufi, O., M. Cannat and H. Horen (2002), Magnetic properties of variably serpentinized abyssal peridotites, *J. Geophys. Res.*, 107, 2095.

Özdemir, Ö., and D. J. Dunlop (1992), Domain structure observations in biotite and hornblendes, *Eos Trans. AGU*, 73(14), Spring Meet. Suppl., 93.

Palandri, J. L., and M. H. Reed (2004), Geochemical models of metasomatism in ultramafic systems : Serpentinization, rodingitization, and sea floor carbonate chimney precipitation, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 68, 1115-1133.

Pan, C., L. Yu, J. Liu and J. Fu (2006), Chemical and carbon isotopic fractionations of gaseous hydrocarbons during abiogenic oxidation, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 246, 70-89.

Parkinson, I. J., and R. J. Arculus (1999), The redox state of subduction zones : insights from arc-peridotites, *Chem. Geol.*, 160, 409-423.

Peacock, S. M. (2001), Are the lower planes of double seismic zones caused by serpentine dehydration in subducting oceanic mantle ?, *Geology*, 29, 299-302.

Peretti, A., J. Dubessy, J. Mullis, B. R. Frost and V. Trommsdorff (1992), Highly reducing conditions during Alpine metamorphism of the Malenco peridotite (Sondrio, northern Italy) indicated by mineral paragenesis and H₂ in fluid inclusion, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 112, 329-350.

Piccoli, G. C., G. Maletto, P. Bosio and B. Lombardo (2007), Minerali del Piemonte e della Valle d'Aosta, Associazione Amici del Museo « F. Eusebio » Alba (ed.) : Alba (Cuneo), 607 pp.

Plümpner, O., A. Røyne, A. Magrasó and B. Jamtveit (2012), The interface-scale mechanism of reaction-induced fracturing during serpentinization, *Geology*, 40, 1103-1106.

Pokrovsky, O. S., and J. Schott (2000), Kinetics and mechanism of forsterite dissolution at 25 ° and pH from 1 to 12, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 3313-3325.

Proskuriwsky, G., M. D. Lilley, J. S. Seewald, G. L. Früh-Green, E. J. Olson, J. E. Lup-

ton, S. P. Sylva and D. S. Kelley (2008), Abiogenic hydrocarbon production at Lost City hydrothermal field, *Science*, 319, 604-607.

Rahman, A. A., A. D. Duncan and L. G. Parry (1973), Magnetization of multidomain magnetite particles, *Riv. Ital. Geofis.*, 22, 259-266.

Rasmussen, M.G., B.W. Evans and S.M. Kuehner (1998), Low-temperature fayalite, greenalite, and minnesotaite from the Overlook gold deposit, Washington ; phase relations in the system FeO-SiO₂-H₂O, *Can. Mineral.*, 36, 147-162.

Ravna, E. J. K., T. B. Andersen, L. Jolivet and C. De Capitani (2010), Cold subduction and the formation of lawsonite eclogite - constraints from prograde evolution of eclogitized pillow lava from Corsica, *J. Metamorph. Geol.*, 28, 381-395.

Reynard, B., Hilairet, N., Balan, E. and M. Lazzeri (2007), Elasticity of serpentines and extensive serpentinization in subduction zones, *Geophys. Res. Lett.*, 34, L13307.

Rona, P. A. (1978), Magnetic signatures of hydrothermal alteration and volcanogenic mineral deposits in oceanic crust, *J. Volcanol. Geotherm. Res.*, 3, 219-225.

Rosso, J. J., and D. J. Rimstidt (2000), A high resolution study of forsterite dissolution rates, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 64, 797-811.

Rough, M. E. M. (2011), H₂ and chlorite production from an olivine-rich gabbroic rock assemblage : a modeling and experimental study at 420°C, 500 bars, Master thesis, University of Minnesota.

Røyne, A., B. Jamtveit, J. Mathiesen and A. Malthe-Sørenssen (2008), Controls on rock weathering rates by reaction-induced hierarchical fracturing, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 275, 364-369.

Rubie, D. C. (1986), The catalysis of mineral reactions by water and restrictions on the presence of aqueous fluid during metamorphism, *Mineral. Mag.*, 50, 399-415.

Rudge, J. F., P. B., Kelemen and M. Spiegelman (2010), A simple model of reaction-induced cracking applied to serpentinization and carbonation of peridotite, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 291, 215-227.

Rumori, C., M. Mellini and C. Viti (2004), Oriented, non-topotactic olivine → serpentine replacement in mesh-textured, serpentinized peridotites, *Eur. J. Mineral.*, 16, 731-741.

Rüpke, L., J. P. Morgan, M. Hort and J. A. D. Connolly (2004), Serpentine and the subduction zone water cycle, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 223, 17-34.

Russel, M. J., Hall, A. J. and W. Martin (2010), Serpentinization as a source of energy at the origin of life, *Geobiology*, 8, 355-371.

Saalfeld, H. and K. H. Klaska (1981), The crystal structure of $6 \text{Ca}_2\text{SiO}_4 \cdot 1 \text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. *Zeitschrift für Kristallographie*, 155, 65-73.

Sato, M., H. Matsuura and F. Tsukihashi (2012), Generation behaviour of H_2 gas by reaction between FeO-containing slag and H_2O -Ar gas, *ISIJ Int.*, 52, 1500-1502.

Schandl, E. S., D. S. O'Hanley and F. J. Wicks (1989), Rodingites in serpentinized ultramafic rocks of the Abitibi greenstone belt. Ontario, *Can. Min.*, 27, 579-591.

Seewald, J. S. (2003), Organic-inorganic interactions in petroleum-producing sedimentary basins, *Nature*, 426, 327-333.

Seyfried Jr., W. E., D. I. Foustoukos and Q. Fu (2007), Redox evolution and mass transfer during serpentinization : An experimental and theoretical study at 200 °C, 500 bar with implications for ultramafic-hosted hydrothermal systems at Mid-Ocean Ridges, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 71, 3872-3886.

Shen, H. and E. Forssberg (2003), An overview of recovery of metals from slags, *Waste Manage.* 23, 933-949.

Sherwood-Lollar, B., S. K. Frape, S. M. Weise, P. Fritz, S.A. Macko and J. A. Welham (1993), Abiogenic methanogenesis in crystalline rocks, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 57, 5087-5097.

Song, S., L. Su, Y. Niu, Y. Lai and L. Zhang (2009), CH_4 inclusions in orogenic harzburgite : Evidence for reduced slab fluids and implication for redox melting in mantle wedge, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 1737-1754.

Steiger, M. (2005), Crystal growth in porous materials - I : The crystallization pressure of large crystals, *Journal of Crystal Growth*, 282, 455-469.

Stolper, E., and S. Newman (1994), The role of water in the petrogenesis of Mariana trough magmas, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 121, 293-325.

Stoner, E. C., and E. P. Wohlfarth (1948), A mechanism of magnetic hysteresis in heterogeneous alloys, *Philos. Trans. R. Soc. London, Ser. A*, 240, 599-642.

Taut, T., R. Kleeberg and J. Bergmann (1998), The new Seifert Rietveld program BGMN and its application to quantitative phase analysis, *Mater. Struc.*, 5, 57-66.

Tauxe, L. (1998), *Paleomagnetic principles and practice*, Kluwer Academic Publishers, Dordrecht.

Tharp, M., and M. Ewing (1959), *The Floors of the Oceans. I : The North Atlantic*. The Geological Society of America Special Paper 65.

Tivey, M. A., P. A. Rona and H. Schouten (1993), Reduced crustal magnetization beneath the active sulfide mound, TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge, at 26 °N, *Earth Planet. Sci. Lett.*, 115, 101-115.

Tivey, M. A., P. A. Rona and M. C. Kleinrock (1996), Reduced crustal magnetization beneath relict hydrothermal mounds : TAG hydrothermal field, Mid-Atlantic Ridge, 26 °N, *Geophys. Res. Lett.*, 23, 3511-3514.

Tivey, M. A., A. Bradley, D. Yoerger, R. Catanach, A. Duester, S. Liberatore and H. Singh (1997), Autonomous underwater vehicle maps seafloor, *Eos Trans. AGU*, 78, 229-230.

Tivey, M. A., H. P. Johnson, A. Bradley and D. Yoerger (1998), Thickness of a submarine lava flow determined from near-bottom magnetic field mapping by autonomous underwater vehicle, *Geophys. Res. Lett.*, 25, 805-808.

Tivey, M. A., H. Schouten and M. C. Kleinrock (2003), A near-bottom magnetic survey of the Mid-Atlantic Ridge axis at 26 °N : Implications for the tectonic evolution of the TAG segment, *J. Geophys. Res.*, 108, 2277.

Tivey, M. A., et al. (2006), Investigating the influence of magmatic volatile input and seawater entrainment on vent deposit morphology and composition in Manus Basin (back-arc) hydrothermal systems, *Eos Trans. AGU*, 87, Fall Meet. Suppl., Abstract B34A-01.

Tivey, M. A., and J. Dymant (2010), The magnetic signature of hydrothermal systems in slow-spreading environments, in *Diversity of hydrothermal systems on slow spreading ridges*, *Geophys. Monogr. Ser.*, vol. 188, edited by P. Rona, C. Devey, J. Dymant and B. Murton, pp. 43-66, AGU, Washington, D. C.

Toft, P. B., J. Arkani-Hamed and S. E. Haggerty (1990), The effects of serpentinization on density and magnetic susceptibility : a petrophysical model, *Phys. Earth Planet. Inter.*, 65, 137-157.

Trommsdorff, V. (1968), The wollastonite reaction in the western Bergell Alps, *Schweizerische Mineralogische und Petrographische Mitteilungen*, 48, 828-829.

Tsikouras, B., S. Karipi, T. A. Grammatikopoulos and K. Hatzipanagiotou (2006), Listwaenite evolution in the ophiolite mélange of Iti Mountain (continental Central Greece),

Eur. J. Mineral., 18, 243-255.

van der Lee, J., and L. De Windt (2002), CHESS Tutorial and Cookbook. Updated for version 3.0., Manual Nr. LHM/RD/02/13, Paris, 116 pp.

Velbel, M. A., and J. M. Ranck (2008), Etch pits on naturally altered olivine from dunites of the Appalachian Blue Ridge Mountains, North Carolina, USA, *Mineral. Mag.*, 72, 145-148.

Velbel, M. (2009), Dissolution of olivine during natural weathering, *Geochim. Cosmochim. Acta*, 73, 6098-6113.

Vine, F. J., and D. H. Matthews (1963), Magnetic anomalies over oceanic ridges, *Nature*, 199, 947-949.

Vine, F. J. and J. T. Wilson (1965), Magnetic anomalies over a young oceanic ridge off Vancouver island, *Science*, 150, 485-489.

Vitale Brovarone, A., M. Beltrando, J. Malavieille, F. Giuntoli, E. Tondella, C. Groppo, O. Beyssac and R. Compagnoni (2011a). Inherited Ocean-Continent Transition zones in deeply subducted terranes : Insights from Alpine Corsica, *Lithos*, 124, 273-290.

Vitale-Brovarone, A., C. Groppo, G. Hetényi, R. Compagnoni and J. Malavieille (2011b), Coexistence of lawsonite-bearing eclogite and blueschist : phase equilibria modelling of Alpine Corsica metabasalts and petrological evolution of subducting slabs, *J. Metamorph. Geol.*, 29, 583-600.

Viti, C., M. Mellini and C. Rumori (2005), Exsolution and hydration of pyroxenes from partially serpentinized harzburgites, *Min. Mag.*, 69, 491-507.

Wegner, W. W., and W. G. Ernst (1983), Experimentally determined hydration and dehydration reaction rates in the system MgO-SiO₂-H₂O, *Am. J. Sci.*, 283-A, 151-180.

Wenk, H. R. (1969), Polymorphism of wollastonite, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 22, 238-247.

Wicks, F. J., and E. J. W. Whittaker (1977), Serpentine texture and serpentinization, *Can. Mineral.*, 15, 459-488.

Wicks, F. J. and A. G. Plant (1979), Electron microprobe and X-ray microbeam studies of serpentine minerals, *Can. Mineral.*, 17, 785-830.

Wogelius, R. A., and J. V. Walther (1992), Olivine dissolution kinetics at near-surface conditions, *Chem. Geol.*, 97, 101-112.

Wooldridge, A. L., C. G. A. Harrison, M. A. Tivey, P. A. Rona and H. Schouten (1992), Magnetic modeling near selected areas of hydrothermal activity on the Mid-Atlantic and Gorda Ridges, *J. Geophys. Res.*, 97, 911-10,926.

Yund, R. A. (1997), Rates of grain boundary diffusion through enstatite and forsterite reaction rims, *Contrib. Mineral. Petrol.*, 126, 224-236.